

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

SUPERALLOYS II

Edited by

CHESTER T. SIMS

*Rensselaer Polytechnic Institute
Troy, New York*

NORMAN S. STOLOFF

*Rensselaer Polytechnic Institute
Troy, New York*

WILLIAM C. HAGEL

*Arbormet Ltd.
Ann Arbor, Michigan*

A Wiley-Interscience Publication

JOHN WILEY & SONS

New York • Chichester • Brisbane • Toronto • Singapore

СУПЕРСПЛАВЫ II

**ЖАРОПРОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКИХ
И ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК**

В ДВУХ КНИГАХ

КНИГА 2

*Перевод с английского
канд. техн. наук Ю.П.ЛИБЕРОВА,
канд. физ.-мат. наук А.Б.ЦЕПЕЛЕВА*

Под редакцией акад. Р.Е.ШАЛИНА



**МОСКВА
"МЕТАЛЛУРГИЯ"
1995**

W 142 111
Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / Под ред. Симса Ч.Т., Столофа Н.С., Хагеля У.К.: Пер. с англ. В 2-х книгах. Кн. 2. / Под ред. Шалина Р.Е. — М.: Металлургия, 1995. — 384 с.

Представлены сведения о природе, технологии и особенностях производства и применения металлических жаропрочных сплавов (суперсплавов на основе Ni, Co, Fe, а также — впервые — Nb и Mo) и других высокотемпературных конструкционных материалов. Рассмотрены такие вопросы, как использование оксидного дисперсного упрочнения в комбинации с механическим легированием, применение быстрой кристаллизации и др. Изложены современные фундаментальные металлофизические и физико-химические представления о природе связи структуры и состава с поведением материалов в разных температурно-силовых режимах работы, в том числе в агрессивных средах. Рассмотрены материалы, полученные направленной кристаллизацией, и монокристаллические, лишь недавно получившие применение в реальных двигателях.

Во второй книге рассмотрены стойкость поверхности суперсплавов и металлургические процессы применительно к этим материалам. В отдельной главе изложены перспективные аспекты разработки и применения суперсплавов.

Для научных и инженерно-технических работников в области металловедения — исследователей, разработчиков, эксплуатационников, а также аспирантов и студентов старших курсов вузов, специализирующихся в области металловедения и технологии жаропрочных сплавов. Ил. 149. Табл. 34. Библиограф. список: 401 назв.

Издание вынуждено в счет дотации,
 выделенной Комитетом РФ по печати

96-814/18
 ЦЕНТРАЛЬНАЯ
 ПОЛИТЕХНИЧЕСКАЯ
 БИБЛИОТЕКА

С 2608000000-026 без объявления
 040(01)-95

ISBN 5 = 229 = 00781 = 8 (рус., общ.)

ISBN 5 = 229 - 00 - 2 (рус., кн. 2)

ISBN 0 = 471 = 01147 = 9 (англ.)

© 1987 by John Wiley and Sons, Inc.
 © Перевод на русский язык "Металлургия", 1995

ОГЛАВЛЕНИЕ

Часть 4. СТОЙКОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ

Глава 11. Высокотемпературное окисление. Дж.Л.Смиалек, Дж.Х.Мейлер. 8

11.1. Основные принципы окисления сплавов 8
 11.2. Окисление сплавов системы М—Сг (образующих соединения Cr_2O_3) . . . 13
 11.3. Системы, формирующие соединения Al_2O_3 . Сплавы — покрытия . . . 18
 11.4. Влияние других общепринятых легирующих элементов 30
 11.5. Сложные суперсплавы на никелевой основе 32

Глава 12. Горячая коррозия. Ф.С.Петтит, К.С.Джиггинс 49

12.1. Влияние условий работы и испытания 49
 12.2. Кинетика деградации материала при горячей коррозии 55
 12.3. Начальная стадия горячей коррозии 56
 12.4. Механизмы развития горячей коррозии 65
 12.5. Эффекты, связанные с влиянием на горячую коррозию различных химических элементов 78
 12.6. Стойкость к разеданию при горячей коррозии некоторых суперсплавов 86
 12.7. Перспективы создания суперсплавов с повышенной стойкостью к горячей коррозии 88

Глава 13. Защитные покрытия. Дж.Х.Вуд, Эд.Х.Голдман 88

13.1. Методы нанесения покрытий 90
 13.2. Оценка покрытий 101
 13.3. Рабочие характеристики покрытий 102
 13.4. Теплозащитные барьерные покрытия 116

Часть 5. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Глава 14. Выплавка и рафинирование. Л.В.Лербье 122

14.1. Основные предпосылки 122
 14.2. Основные процессы выплавки 126
 14.3. Процессы переплава и рафинирования 135
 14.4. Тенденции сегодня и в будущем 157

Глава 15. Прецизионное литье. В.Р.Фримен 161

15.1. Основные процессы 163

15.2. Модели	165
15.3. Керамические стержни	167
15.4. Системы оболочковых изложниц	170
15.5. Конструктивные особенности литейного процесса	174
15.6. Процесс литья	181

Г л а в а 16. Деформируемые сплавы. В.Г.Коутс, Т.Е.Хаусон 196

16.1. Современные процессы промышленной металлообработки	198
16.2. Понятие о переменных параметрах процесса обработки	207
16.3. В ближайшем десятилетии	217

Г л а в а 17. Порошковая металлургия. С.Ричман, Д.С.Чанг 219

17.1. Методы получения порошков	211
17.2. Методы консолидации порошка	234
17.3. Термомеханическая обработка	235
17.4. Механические свойства	242
17.5. Перспективы порошковой технологии	258

Г л а в а 18. Соединение деталей. В.Енисевич 259

18.1. Преимущества сварки	259
18.2. Проблемы, связанные со сваркой	260
18.3. Сварочные процессы	261
18.4. Автоматизация сварки	265
18.5. Описание сварных соединений	265
18.6. Кратковременный термический цикл	266
18.7. Измерение трещиностойкости	268
18.8. Испытания на горячую пластичность	270
18.9. Влияние малых примесей и добавок	280
18.10. Сплавы, упрочняемые выделениями γ' -фазы	281

Г л а в а 19. Альтернативные материалы. Н.С.Столофф, Ч.Т.Симс 287

19.1. Интерметаллические соединения	288
19.2. Композиционные материалы	298
19.3. Тугоплавкие металлы	304
19.4. Керамические материалы	313

Г л а в а 20. Будущее суперсплавов. Дж.С.Хопкин III, У.П.Дейнези 325

20.1. Разработка сплавов	328
20.2. Сверхчистые металлы	333
20.3. Легирующие микроэлементы и следы примесей	334

20.4. Кобальт в суперсплавах	335
20.5. Сплавы на основе Co	335
20.6. Дисперсноупрочняемые оксидами сплавы	336
20.7. Покрyтия и разработка сплавов для покрытий	336
20.8. Разработка технологических процессов	337
20.9. Конкурирующие системы материалов	339
Приложение А. Фазовые диаграммы. Р.Л.Дрешфилд, Т.П.Гэбб	345
Приложение Б. Свойства суперсплавов. Т.П.Гэбб, Р.Л.Дрешфилд	352
Библиографический список	372

Глава 11. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Дж.Л.Смиалек и Дж.Х.Мейлер

(James L. Smialek and Gerald H. Meiler, NASA Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, and University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania)

Стойкость по отношению к окислительным средам при высоких температурах — этому требованию суперсплавы должны удовлетворять независимо от того, имеется на них защитное покрытие или нет. Следовательно, для успешного проектирования и использования суперсплавов очень важно понять природу процессов их окисления, а также зависимость этих процессов от свойств сплавов и условий их эксплуатации. В этой главе мы дадим краткий обзор сведений об основах окислительных процессов металлов и сплавов, а затем обсудим поведение простых сплавов, образующих соединения Cr_2O_3 и Al_2O_3 . Далее рассмотрим влияние обычных легирующих элементов на характер окисления этих базовых систем сплавов и заложим тем самым основу для расширенного рассмотрения и трактовки процессов окисления, которым подвергаются сложные суперсплавы.

11.1. Основные принципы окисления сплавов

В этом разделе мы кратко рассмотрим основные представления об окислении металлов и сплавов

Чистые металлы

Согласно ряду наблюдений скорость роста оксидного слоя, определяемая характеристиками диффузии, обычно может быть описана уравнением

$$dx/dt = k' / x, \quad (11.1)$$

где x — толщина оксидного слоя, а k' — "параболическая константа скорости", имеющая размерность $\text{см}^2/\text{с}$. После интегрирования получим:

$$x_t^2 - x_0^2 = 2k'(t - t_0), \quad (11.2)$$

8

где t_0 — время, по истечению которого диффузия начинает оказывать определяющее влияние на процесс окисления. Степень развития реакции можно выразить и в терминах изменения массы на единицу поверхности, $\Delta m/A$, т.е.

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)_t^2 - \left(\frac{\Delta m}{A}\right)_{t_0}^2 = 2k''(t - t_0), \quad (11.3)$$

$$\text{где } k'' = (8/V)^2 k' \text{ г}^2/\text{см}^4, \quad (11.4)$$

а V — эквивалентный объем оксида (размерности и преобразования рассмотрены в гл.3 по данным Briks and Meier [1]).

Значение k' проанализировали теоретически [2], исходя из следующих допущений.

1. Оксидный слой представляет собой плотную окалину, его связь с подложкой совершенна.
2. Скорость процесса определяется миграцией ионов или электронов сквозь окалину.
3. Термодинамическое равновесие устанавливается на обеих поверхностях раздела, между металлом и оксидом и между оксидом и газовой средой.
4. Отклонение оксида от стехиометрии очень невелики.
5. В поперечном сечении окалины устанавливается локальное термодинамическое равновесие.
6. Толщина окалины велика по сравнению с расстояниями, в которых действует пространственный заряд.
7. Растворимость кислорода в металле можно пренебречь.

Результаты этого анализа [2] можно представить следующим выражением:

$$k' = \frac{1}{RT} \int_{\mu_0''}^{\mu_0'} \left[D_O + \frac{Z_M D_O}{2} \right] d\mu_O, \quad (11.5)$$

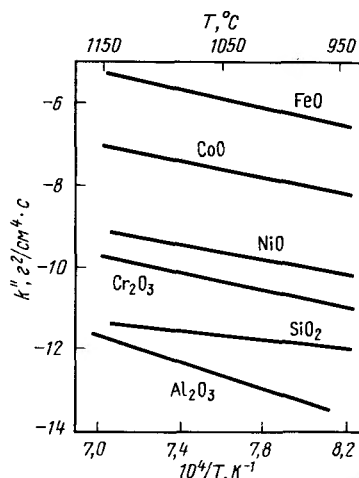
где D_M и D_O — коэффициенты диффузии соответственно металла и кислорода в оксидном слое, Z_M — объем металла, а μ_0' и μ_0'' — химический потенциал кислорода на поверхности раздела соответственно металл-оксид и оксид-газовая среда. Было показано [3], что для реакции многих металлов с

кислородом, серой и галогенами экспериментальные значения констант процесса неплохо коррелируют со значениями, вычисленными по теории Вагнера [2].

И все-таки большинство данных отклоняется от модели Вагнера из-за того что упомянутые выше вагнеровские допущения неприемлемы для тех или иных реальных систем. Это особенно проявляется, когда нарушено допущение 2, так что рост окалины не отвечает простому параболическому закону уравнений (11.2) или (11.3). Тем не менее, константы параболического уравнения скорости удобно использовать для сравнения относительных скоростей окисления в тех многочисленных случаях, когда поведение системы хотя бы приблизительно следует параболическому закону (рис. 11.1).

Сплавы

По сравнению с окислением чистых металлов окисление сплавов — более сложный процесс. Согласно Вагнеру [4], сплавы



можно подразделить на две группы: 1 — благородная матрица, содержащая легирующие элементы, отличающиеся большей основностью ("менее благородные"), чем матрица, и 2 — основная матрица, содержащая основные легирующие элементы. Типичное строение окисляющихся систем этих двух видов представлено на рис. 11.2 и 11.3. Были тщательно проанализированы диф-

Рис. 11.1. Порядок величины констант для скорости роста некоторых оксидов

фузионные процессы [5], приводящие к возникновению такого и других видов строения окисляющихся систем. На рис. 11.2 элемент А представляет собой благородную матрицу (иными словами, он не будет вступать в реакцию с кислородом при окружающем давлении кислорода pO_2), а элемент В имеет основную природу и растворен в благородной матрице (иначе говоря, давление диссоциации оксида ВО меньше, чем значе-

ние pO_2 в окружающей среде). Если концентрация В в растворе невелика, а кислород растворим в матрице А, возникает строение, показанное на рис. 11.2,а, здесь происходит внутреннее окисление с образованием выделений ВО. В самом простом случае, когда соединение ВО очень стабильно и выполнено условие $D_B \ll D_O$, глубину внутреннего окисления X можно написать как

$$X(t) = \left[\frac{2N_B^{(s)} D_O t}{N_B^{(O)}} \right]^{1/2}, \quad (11.6)$$

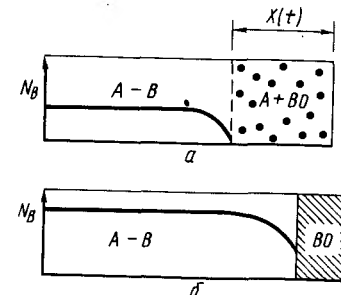
где $N_B^{(s)}$ — растворимость кислорода, а $N_B^{(O)}$ — объемное содержание элемента В [обе величины в % (ат.)]. Уравнение (11.6) показывает, что величина $X(t)$ уменьшается с ростом $N_B^{(O)}$, и когда в системе достаточно много элемента В, его поток из внутренних объемов к наружной поверхности приводит к образованию соединения ВО в виде сплошного поверхностного слоя (рис. 11.2,б). Для такого перехода от внутреннего окисления к наружному должно выполняться условие $N_B^{(O)} > N_B^{(кр.)}$, где

$$N_B^{(кр.)} = \left[\frac{\pi g^*}{3} N_O^{(s)} \frac{D_O V_M}{D_B V_{ox}} \right]^{1/2}, \quad (11.7)$$

и V_M и V_{ox} — молярные объемы соответственно сплава и оксида, а g^* — критическая объемная доля оксида, необходимая для перехода; во многих случаях $g^* \approx 0,3$.

Рис. 11.3 иллюстрирует более распространенный случай, когда в контакте с газовой фазой устойчивы оба оксида, АО

Рис. 11.2. Схема разреза и концентрационного профиля для благородного металла А, легированного активным металлом В: а — сплав с низким содержанием В демонстрирует внутреннее окисление; б — сплав с высоким содержанием В демонстрирует образование наружного слоя ВО



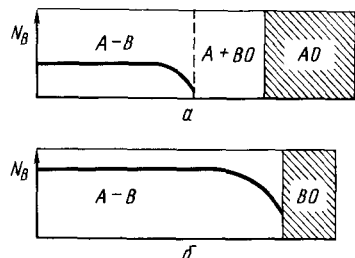


Рис.11.3. Схема разреза сплава А-В, оба компонента которого образуют устойчивые оксиды, однако ВО более стоек, чем АО: а — сплав с низким содержанием В демонстрирует внутреннее окисление В под наружным слоем АО; б — сплав с высоким содержанием В демонстрирует образование наружного слоя ВО

и ВО, но оксид ВО более устойчив (при рассмотрении суперсплавов символом А обычно обозначают Ni или Co, а символом В — Cr, Al, Ti и другие элементы). При низких концентрациях В будет образовываться поверхностный слой АО, а оксиды ВО, образующиеся путем внутреннего окисления, выделяются во внутренних объемах сплава (рис. 11.3,а). Если концентрация В повышается и превосходит критический уровень перехода к наружному окислению, формируется строение, представленное на рис. 11.3,б. Создание сплошного слоя ВО кладет конец продолжению формирования оксида АО, если последний менее устойчив, чем ВО, хотя до создания совершенного слоя ВО образуется некоторое количество соединения АО (стадия "переходного окисления"). Строение, представленное на рис. 11.3,б, и является целью легирования, направленного на повышение противоокислительной стойкости. Иными словами, легирующий элемент В, оксид которого очень стабилен и медленно растет, вводят в количестве, достаточно большом для формирования поверхностного защитного слоя посредством "избирательного окисления" [6].

Скорость окисления сплава по схеме рис.11.3,б фактически будет соответствовать параболическому закону, в котором константа скорости определяется поведением оксида ВО. Однако избирательное окисление приводит к обеднению сплава по элементу В под окалиной (см. концентрационный профиль на рис. 11.3,б). В конечном счете такое обеднение будет проводить к обогащению окалины оксидами элемента А, а скорость окисления возрастет до уровня, присущего образованию оксида АО. Время, которое потребуется для перехода к более высокой скорости окисления будет зависеть от многих факторов; к ним относятся температура, размеры образца, коэффициенты диффузии в сплаве и в окалине, а так-

же исходная концентрация элемента В в сплаве. Этот переход ускоряется любым процессом, который снижает защитную способность слоя ВО, например испарением летучих оксидов (как испарение CrO_3 из Cr_2O_3), которое приводит к утонению защитного слоя или в результате механического эрозионного повреждения какими-либо частицами, либо за счет растрескивания и отслоения под действием приложенных или реактивных напряжений. Последняя из перечисленных причин особенно важна, так как большинство суперсплавов работает в условиях циклического изменения температуры, что сопровождается возникновением напряжения из-за разницы в термическом расширении между оксидным слоем и сплавом. Результаты термоциклирования проиллюстрированы рис.11.4, где сопоставлены изменения массы сплава при изотермической выдержке и при термоциклировании. Скорость прироста массы сначала примерно одинакова при обоих режимах. Однако в конце концов у материала, подвергающегося термоциклированию, она достигает максимума и далее снижается. Этим снижением она обязана явлению откалывания оксидного слоя, которое фактически возникает из-за более интенсивного "сгорания" сплава. Во многих случаях, подобных представленному на рис. 11.4, интенсивность циклического окисления можно аппроксимировать выражением:

$$\Delta m/A = k_1^{1/2} t^{1/2} - k_2 t, \quad (11.8)$$

где k_1 — константа скорости роста оксидного слоя, а k_2 — константа скорости его откалывания [7].

11.2. Окисление сплавов системы М-Сг (образующих соединение Cr_2O_3)

У очень многих никелевых суперсплавов, а в общем-то и многих суперсплавов на основе Co и на основе Ni, стойкость к окислению обеспечивают посредством образования окалины из Cr_2O_3 . Поэтому сейчас мы рассмотрим окисление двойных сплавов с хромом. По особенностям окисления никель-хромовые сплавы можно подразделить на 3 группы [8]. Группа I — разбавленные сплавы (<10 % Cr). Картина их окисления подобна представленной на рис.11.3,а — наружная окалина образована соединением NiO, а внутреннее окисление приводит к образованию выделений Cr_2O_3 . В этой

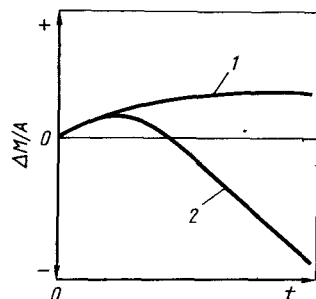


Рис.11.4. Гравиметрическая диаграмма окисления одного и того же сплава при постоянном (1) и циклическом нагреве (2) (схема) (A — площадь поверхности образца)

группе константы скорости несколько больше, чем у чистого Ni, потому что окалина NiO содержит малые количества Cr, а это повышает коэффициент диффузии никеля. В группе III ($\geq 30\%$ Cr) картина окисления подобна представленной на рис.11.3,б, т.е. образуется наружная окалина из Cr_2O_3 . В этой группе константы скорости на несколько порядков величины меньше, чем у чистого Ni. В группе II наружную окалину Cr_2O_3 наблюдают по границам зерен, в то время как наружная окалина NiO образуется по телу зерен с одновременным выделением внутренних оксидов Cr_2O_3 . Для образования окалин, состоящих только из соединения Cr_2O_3 , содержание хрома в сплаве должно быть $\geq 30\%$ (по массе). Качественно окисление сплавов Co—Cr и Fe—Cr аналогично окислению сплавов Ni—Cr. Однако константы скоростей роста Cr_2O_3 на никелевых, кобальтовых и железных сплавах меняются на два порядка величины, не проявляя при этом какой-либо корреляции с особенностями состава и структуры сплава—подложки.

Рост Cr_2O_3

Видимая изменчивость постоянной роста Cr_2O_3 заставляет рассмотреть структуру дефектов и механизм роста Cr_2O_3 . В обзоре литературы по стехиометрии [10] сделан вывод, что в этом соединении преобладающим видом ионных дефектов при низком значении $p\text{O}_2$ являются внедренные ионы Cr, компенсируемые электронами, а при высоких $p\text{O}_2$ Cr_2O_3 представляет собой природный полупроводник. Измерение коэффициента Зеебека (Seebeck)¹ также указывает на преобладание

внедренных ионов хрома при низком $p\text{O}_2$ [11]. Обратимся, однако, к данным о зависимости от $p\text{O}_2$ проявляемой коэффициентом диффузии у монокристаллического Cr_2O_3 [12] и отклонением от стехиометрии у поликристаллического Cr_2O_3 [13]; эти данные свидетельствуют, что преобладающим видом дефектов являются вакансии ионов Cr. Не следует, правда, считать подобные измерения заведомо отрицающими справедливость данных о преобладании дефектов типа внедренных ионов Cr, ибо наиболее высокое из значений $p\text{O}_2$, соответствовавших преобладанию последних в опытах по термопарному эффекту, было примерно на четыре порядка величины меньше, чем самое низкое из значений $p\text{O}_2$, использованных при измерении коэффициента диффузии. Возможно, следовательно, что в соединении Cr_2O_3 вакансии хрома являются преобладающим видом ионных дефектов при более высоких, а внедренные ионы хрома — при более низких значениях $p\text{O}_2$, тогда как полупроводниковая природа поведения Cr_2O_3 соответствует некоторому промежуточному, переходному режиму.

В большинстве случаев все, что было только что сказано о дефектах кристаллической решетки Cr_2O_3 , неприменимо к росту этого соединения на поверхности чистого хрома или содержащих его сплавов, поскольку, как стало ясно, в явлении роста доминируют процессы диффузии по кратчайшему пути. Константа скорости роста Cr_2O_3 , вычисленная с использованием уравнения (11.5) и коэффициента решеточной диффузии Cr в Cr_2O_3 , всегда на много порядков величины меньше, чем соответствующее экспериментальное значение для скорости роста поликристаллического Cr_2O_3 [12, 14]. Так же и в редких случаях, когда формируется монокристаллическая окалина Cr_2O_3 , скорость роста на порядки величины ниже, чем у поликристаллической окалины [15]. Монокристаллические окалины получаются ровными и плоскими, тогда как поликристаллические вспучиваются и отслаиваются от подложки. Наблюдения подобного рода привели к предположению, что в оксиде границы зерен и представляют собой кратчайший путь для диффузии катионов и, может быть, анионов [16]. В самом деле, есть данные [16], что скорости роста Cr_2O_3 зависят от размера зерен. Представляется вероятным, следовательно, что в очень большой степени изменчивость скоростей роста окалины Cr_2O_3 связана с особенностями ее микроструктуры и возможностью диффузии по

¹Имеется в виду определение термопарного эффекта термоэлектродвижущей силы. Прим. перев.

кратчайшему пути. Однако количественное выражение этой связи пока не найдено.

Роль активно окисляющихся элементов и дисперсных оксидных выделений

Согласно ряду исследований [17–20] малые добавки редкоземельных и других активно окисляющихся элементов изменяют стойкость к окислению у сплавов, образующих соединение Cr_2O_3 . Обычно благодаря этим добавкам достигают сплошности окалины из Cr_2O_3 при меньших содержаниях хрома в сплаве (1), скорость роста Cr_2O_3 становится ниже (2), улучшается адгезия окалины (3), меняется основной механизм роста оксида – вместо миграции катионов изнутри к поверхности происходит миграция анионов вовнутрь материала (4), размер зерен окалины Cr_2O_3 уменьшается (5). Аналогичные явления наблюдали и в тех случаях, когда до начала окисления активно окисляющиеся добавки присутствовали в сплаве в виде мелкодисперсных оксидных выделений [21–25]. Рис. 11.5 иллюстрирует снижение скорости роста окалины и усиление адгезии Cr_2O_3 под влиянием добавок Се.

Указанные явления объясняли по-разному:

- 1) дисперсоид накапливается на поверхности раздела металл–оксид и, в конечном счете, сдерживает диффузионный перенос [21];
- 2) частицы дисперсоида служат местом гетерогенного зарождения зерен оксида, способствуя укорочению расстояния между зарождающимися зернами и ускорению образования сплошной пленки Cr_2O_3 , которая, следовательно, отличается более мелким зерном

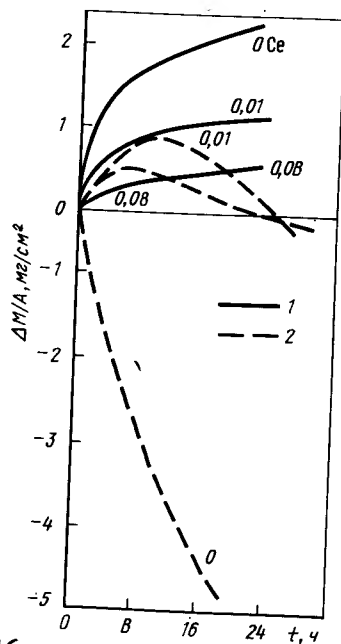


Рис. 11.5. Сплав Ni – 50 % (ат.) Cr. Влияние добавок Се (числа у кривых) на окисление при постоянном (—) и циклическом (---) нагреве до 1100 °С в атмосфере O_2 [20]

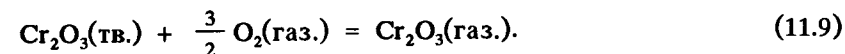
и пониженным количеством кратчайших путей для диффузии катионов (возможно, дислокаций); в результате скорость роста окалины контролируется диффузией анионов [24], или

3) оксидные частицы активно окисляющихся элементов, будучи зародышами для зерен окалины, измельчают ее микроструктуру, а их ионы препятствуют зернограничному переносу материала, необходимого для роста Cr_2O_3 [20].

К аналогичным последствиям приводило нанесение порошка CeO_2 на поверхность никель–хромового сплава, а ионная имплантация таких элементов, как Y и Се, подавляла рост Cr_2O_3 на сплавах Ni–Cr [26] и Fe–Ni–Cr [27].

Роль летучести оксидов

Сплавы, на которых образуется защитная окалина Cr_2O_3 , склонны к ускоренной утрате этой защиты при очень высоких температурах в газовой среде с высоким значением $p\text{O}_2$, поскольку в этих условиях идет реакция:



Испарение Cr_2O_3 приводит к непрерывному утонению окалины, поэтому скорость диффузионного переноса сквозь окалину велика. Влияние летучести на кинетику окисления хрома исследовано специально [28]. Результаты исследования представлены на рис. 11.6. В начале процесса диффузия сквозь окалину происходит быстро, так что влияние летучести Cr_2O_3 не столь заметно. С утолщением окалины скорость испарения Cr_2O_3 становится сравнимой, а затем уравнивается со скоростью диффузионного роста окалины. Эти

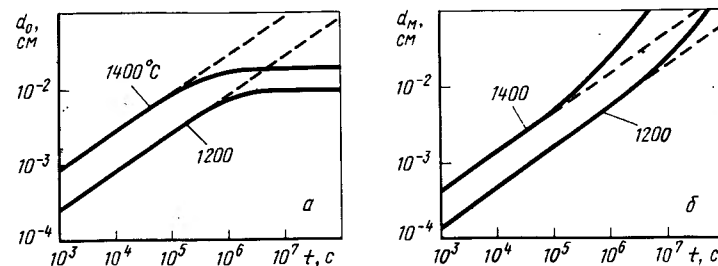


Рис. 11.6. Зависимость окисления Cr от испарения Cr_2O_3 : а – толщина оксидного слоя d_0 со временем достигает насыщения; б – скорость уменьшения "толщины" металла d_M увеличивается со временем [28]

условия почти линейного окисления приводят к установлению некоторой предельной толщины окалины x_0 , при которой $dx/dt = 0$ (показано схематически на рис. 11.6,а). Установление предельной толщины окалины свидетельствует о реализации ее защитных свойств, но при этом расходуемое количество металла увеличивается, пока скорость расхода не достигнет некоторой постоянной величины (для большей ясности см. рис. 11.6,б). При очень высоких температурах эта проблема ставит одно из главных ограничений использованию сплавов и покрытий, формирующих окалину Cr_2O_3 . Трудности становятся значительными около 1000°C , а в быстром газовом потоке — и при более низких температурах. В этих условиях более стойки сплавы, формирующие окалину Al_2O_3 , поскольку в системе $\text{Al}-\text{O}$ нет веществ с достаточно высокой упругостью паров.

11.3. Системы, формирующие соединения Al_2O_3 . Сплавы — покрытия

Помимо хрома, критическую роль в окислении суперсплавов, упрочняемых выделениями γ' -фазы, играет алюминий. На этом основано применение диффузионного защитного алюминидного покрытия NiAl и покрытий типа MCrAlY "оверлей" (overlay). Последние специально рассмотрены в гл. 13, так что здесь мы будем иметь дело с явлениями формирования и адгезии только Al_2O_3 .

Роль концентрации алюминия

Исходя из одних только термодинамических предпосылок образования окалины, состоящей исключительно из Al_2O_3 , следует ожидать при весьма низких содержаниях Al , например $10^{-4}\%$ (ат.) [29]. В действительности кинетика процесса лимитирована существованием противодействующих диффузионных потоков в сплаве, а именно, кислорода вовнутрь и алюминия изнутри. Эти потоки приводят соответственно к незащитному внутреннему либо защитному поверхностному окислению. Аналогично окислению в системе $\text{Ni}-\text{Cr}$ окалина из чистого Al_2O_3 может формироваться (вместо внутреннего окисления, приводящего к образованию дискретных выделений Al_2O_3), если Al хватает для образования оксидных частиц в таком количестве (критической молярной доле), чтобы эти

частицы соприкасались друг с другом. Рост наружной окалины из Al_2O_3 поддерживается в том случае, если поток Al в сплаве перекрывает количество Al , расходуемого на рост окалины:

$$J_{\text{сплав}} > J_{\text{оксид}} \quad (11.10)$$

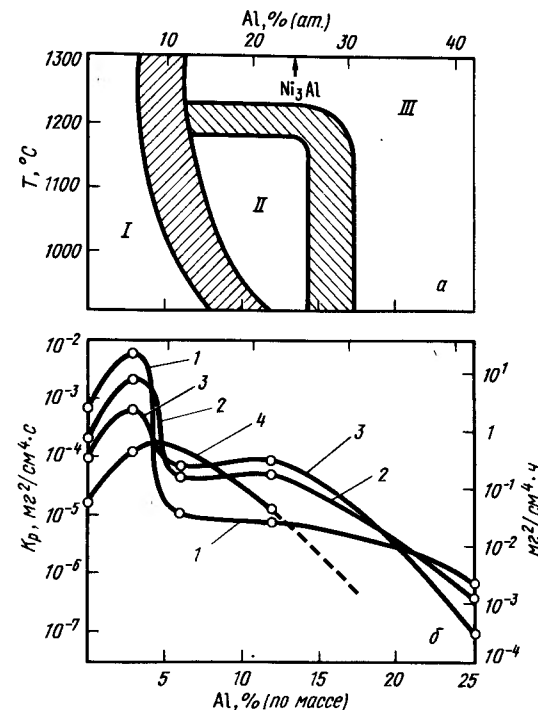


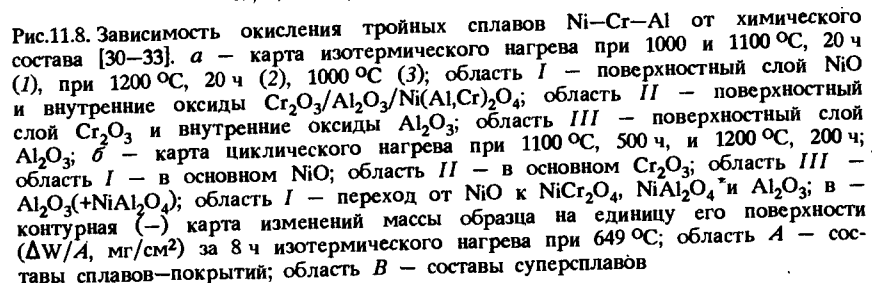
Рис. 11.7. Зависимость окисления двойных сплавов $\text{Ni}-\text{Al}$ от химического состава:

а — карта температурной зависимости состава оксидной фазы (область I: 0–6% (по массе) Al , образуются внутренние оксиды $\text{Al}_2\text{O}_3(+\text{NiAl}_2\text{O}_4)$ и поверхностная окалина NiO ; область II: 6–17% (по массе) Al , вначале образуется поверхностный слой Al_2O_3 , но его дальнейший рост нечем поддержать из-за недостаточной подачи Al , поэтому идет преимущественно быстрый рост смешанного оксидного слоя $\text{NiO}+\text{NiAl}_2\text{O}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$; область III: $\geq 17\%$ (по массе) Al , происходит рост поверхностного слоя Al_2O_3 , обеспеченный достаточной подачей Al ; б — скорость ("параболическая") роста окалины k_p , соответствующая условиям и режимам, рассмотренным применительно к (а) [29] (1 — 1200°C ; 2 — 1100°C ; 3 — 1000°C ; 4 — 900°C ; с ростом температуры картина окисления смещается в направлении области III, которая таким образом реализуется при более низком содержании Al)

Смена в условиях образования окалин сопровождается не-медленной сменой кинетики окисления (рис. 11.7,б). При низких содержаниях Al параболическая скорость роста $k_p(\text{NiO})$ повышена примерно на порядок величины из-за того, что в окалине NiO присутствуют ионы Al^{3+} и происходит не-которое количество внутреннего окисления. Когда образует-ся больше Al_2O_3 (зона II), величина k_p становится меньше на 1–2 порядка величины. С ростом температуры понижается скорость роста окалины, так как увеличивается склонность к образованию только соединений Al_2O_3 . При содержании Al 25 % образуется только Al_2O_3 , и величина k_p снижается еще на 1–3 порядка величины.

Сплавы на основе $\text{Ni}(\text{Co}, \text{Fe})$, содержащие обе противоокислительные добавки Cr и Al , выигрывают из-за существенного синергического влияния этих элементов, приносящего громадные технологические выгоды. Так, добавки Cr около 10 % (по массе) могут вызвать образование окалины Al_2O_3 на сплавах, содержащих всего лишь 5 % (по массе) Al (в отличие от $\geq 17\%$ Al у двойных сплавов!). Эта особенность позволила разработать более пластичные и устойчивые диффузионные покрытия MCrAl , а также составы матриц для сплавов, упрочняемых дисперсными оксидными выделениями.

20



21

зона, характеризующаяся отслоением окалины, ускорением расхода алюминия и образованием сложных окалин $\text{NiO} + \text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Роль Cr в образовании окалины Al_2O_3 при значительно меньшем содержании Al, чем в бинарной системе, можно охарактеризовать в терминах хорошо известного "геттерного" эффекта [34]. Это явление [30, 35] лучше всего можно иллюстрировать деталями механизма промежуточного окисления в системе Ni-15Cr-6Al, схематически представленными на рис. 11.9 [35].

а. Исходный оксид включает все катионы, присутствующие непосредственно в поверхностном слое сплава, так что этот слой превращается в систему 15 % NiO – 85 % Ni (Cr, Al) $_2\text{O}_4$

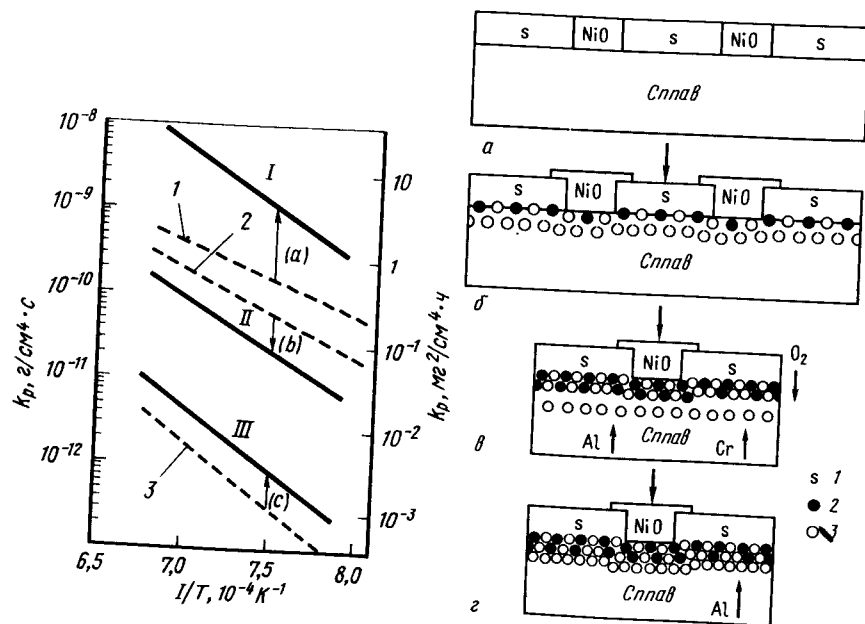


Рис.11.9. Синергическое влияние Cr на создание окалин Al_2O_3 ; геттерное действие при переходном процессе окисления сплава (см. текст) Ni-15Cr-6Al при 1000 °C в течение 1 мин (а), 5 мин (б), 40 мин (в) и более 40 мин (г) [35].

Рис.11.10. Сравнение параболических констант скорости окисления k_p (даны кривые Аррениуса) у различных сплавов системы Ni-Cr-Al (—) групп I, II и III с таковыми (---) соответственно у Ni (1), сплава Ni-30Cr (2) и сплава Ni-25Al (3) [30]

(быстрый перенос катионов вызывает также некоторый переизбыток NiO).

б. Происходит подокалинное образование Cr_2O_3 , поскольку это соединение устойчиво при низкой активности кислорода, продиктованной равновесием в системе NiO-сплав; впереди этого "фронта" идет внутреннее окисление и образуются выделения Al_2O_3 , поскольку они устойчивы при еще меньшей активности кислорода.

в. Высокое содержание хрома обеспечивает формирование сплошного подокалинного слоя Cr_2O_3 . Это приводит к установлению более низкой активности кислорода в системе окалина-сплав, сдерживает диффузию кислорода и образование Al_2O_3 по реакциям внутреннего окисления. Рост $\text{NiO}/\text{Ni}(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ также останавливается. В конечном счете подокалинный слой Al_2O_3 становится сплошным и начинает контролировать процесс окисления. При 1000 °C состояние насыщения обычно наступает меньше, чем через час. Можно видеть, что подобное кооперативное действие хрома имеет очень серьезную основу, — благодаря участию хрома, зарождению $\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)$ на поверхности раздела оксид-металл [38] предшествует образование знакомых нам смесей кристаллографически когерентных субзерен окалины, легированных $\text{Ni}(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ и $(\text{Cr, Al})_2\text{O}_3$.

Скорости роста оксидного слоя можно подразделить на три диапазона, отличающихся друг от друга более, чем на порядок величины [30, 36, 37, 39] (рис. 11.10), т.е. $k_p(\text{I}) > k_p(\text{II}) > k_p(\text{III})$. Рисунок дает интересную возможность сравнить характер окисления чистого Ni и сплавов группы I, сплава Ni-30Cr и сплавов группы II, сплава Ni-25Al и сплавов группы III. В этих трех случаях разница, возникающая под влиянием третьего компонента, является, соответственно, следствием образования NiO, легированного алюминием и хромом (1), геттерной роли алюминия как фактора, регулирующего образование Cr_2O_3 (2), повышенного содержания хрома в AlO (3).

Контурная карта рис.11.8,в позволяет несколько подробнее проанализировать изменение массы. Она показывает, что максимального сопротивления окислению можно ожидать для систем, содержащих >10 % Cr и >10 % Al, т.е. в той области составов, к которой относятся реальные покрытия системы Ni-Cr-Al. Есть указания, что добавки Cr менее

10 % вредны для систем Ni—Al, особенно в условиях длительных выдержек (100–500 ч) или при циклических режимах [32, 33]. Но это противоречит некоторым исследованиям [30, 40] и не может быть предсказано на основании одних только карт оксидных фаз (рис. 11.8,а и 11.8,б). Однако на стойкость к окислению добавки Al в количестве более 3–5 % всегда оказывают благотворное влияние (см. рис. 11.7) [29, 32, 33, 39, 40].

*Влияние добавок элементов,
активно реагирующих с кислородом.*

Механизм роста окалины Al_2O_3 и ее сцепления с подложкой

Редкоземельные элементы (активно взаимодействующие с кислородом) вызывают столь же масштабные изменения в характере окисления сплавов системы MCrAl, как и добавки хрома и алюминия. Малые (<1 %) количества редкоземельных элементов предотвращают отслаивание окалины Al_2O_3 , которое при их отсутствии неизбежно происходит по поверхности раздела оксид–металл. Обычно прочность связи окалины и подложки анализируют в связи с явлениями диффузии, ростом и морфологическими особенностями окалины; мы поступим таким же образом.

Диффузия в Al_2O_3 . Диффузия кислорода в соединении $\alpha-Al_2O_3$ происходит преимущественно по границам зерен [41–43]. При типичном размере зерен 1 мкм вклад зернограничной диффузии примерно на четыре порядка величины превосходит вклад решеточной диффузии. Данные, полученные с помощью модели роста окалины Al_2O_3 в системе FeCrAl— Y_2O_3 , также позволяют ожидать преобладания зернограничной диффузии над решеточной [44].

Перенос алюминия сквозь решетку идет значительно быстрее, чем перенос кислорода [45]. О прямом измерении зернограничной диффузии алюминия ничего не известно, но можно полагать, что при типичном размере зерна Al_2O_3 в 1 мкм вклад решеточной диффузии алюминия близок к вкладу зернограничной диффузии кислорода и увеличивается с ростом размера зерен (или уменьшается с уменьшением размера зерен). Это предположение выглядит особенно справедливым при рассмотрении коэффициентов зернограничной диффузии кислорода, вычисленных с помощью моделей фактического роста окалины Al_2O_3 [44]. Изменение размера зерен в зави-

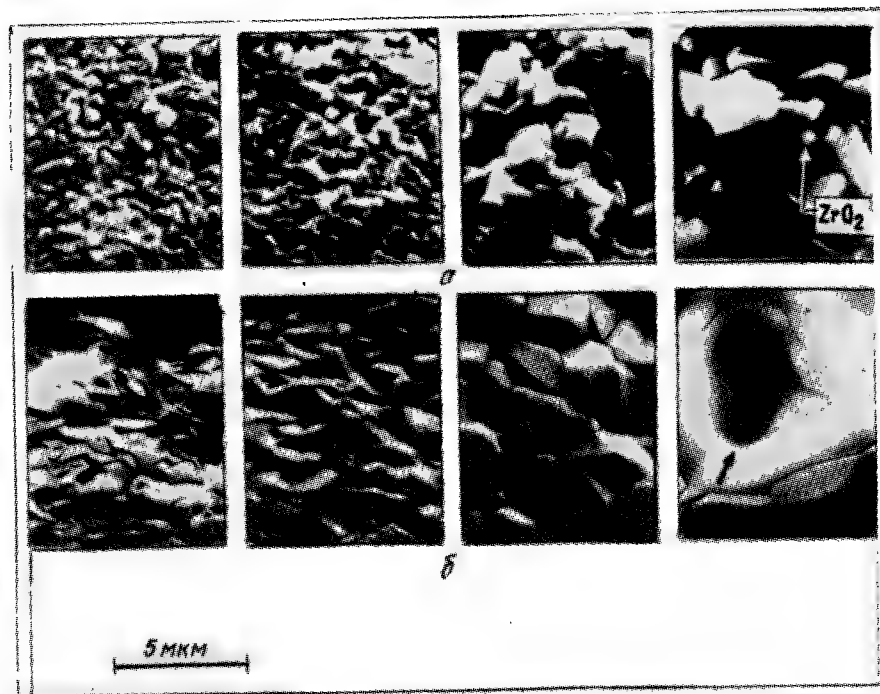


Рис. 11.11. Формирование зерен Al_2O_3 в результате окисления сплава системы Fe—Cr—Al с добавкой Zr при 100-ч выдержке при высоких температурах: а — поверхность контакта оксид–газ и вид выделений ZrO_2 ; б — поверхность раздела металл–оксид и вид ямок в центральной части крупных зерен Al_2O_3

симости от времени, температуры или положения в объеме окалины (рис. 11.11) следует принимать во внимание при обращении к любой модели ее диффузионного роста [41].

Однозначно ответить на вопрос о том, как растет окалина Al_2O_3 , путем диффузии кислорода вовнутрь или путем диффузии алюминия к поверхности, можно только проведя эксперименты по окислению с применением меченых атомов [46]. Немногочисленные опубликованные исследования свидетельствуют, что при высоких температурах (1100 °C) в системе NiCrAl+Y (или Zr) зернограничная диффузия кислорода действительно преобладает [47]. Однако некоторые признаки роста за счет диффузии алюминия к поверхности тоже наблюдали; этот вариант роста становится существенным при низком содержании легирующей добавки или низких температурах (900 °C), т.е. в условиях, для которых характерны мета-

стабильные переходные оксиды алюминия и перенос устойчивых катионов [38, 48–50]. Диффузия алюминия оказывается существенной при 1100 °C у β NiAl без легирующих добавок [46].

У гораздо более крупных катионов, используемых в качестве легирующих добавок, объемная растворимость в окалине Al_2O_3 гораздо ниже. По этой причине происходит сегрегация к границам зерен окалины и выделение там оксидов Y, Zr и Th (рис. 11.11) [44, 51]. Точные измерения зернограницной диффузии кислорода или алюминия не известны, вероятно, ее масштабы значительны.

Влияние легирующих добавок на кинетику роста окалины, ее морфологию и прочность сцепления с подложкой. Окисление сплавов без легирующих добавок приводит к образованию пленок Al_2O_3 , которые очень слабо сцеплены с подложкой и отслаиваются от нее точно по поверхности раздела оксид–металл. Добавки 0,01–0,1 % (по массе) элементов, активно реагирующих с кислородом или редкоземельных, включая (но не только) Sc, Y, Zr, La, Hf, Ce, Yb и Th, приводят к образованию окалин, которые связаны с подложкой весьма прочно. В обобщенном виде зависимость изотермического и термоциклического окисления в системах CoCrAl+Y, Hf и NiCrAl+Zr от количества легирующей добавки представлена схематически на рис. 11.12.

Область I. Показано, что малые добавки до некоторой степени замедляют рост окалины (рис. 11.12) и снижают сжимающие напряжения, возникающие в окалины в результате ее роста [52–55]. Снижение веса окалины связывают с

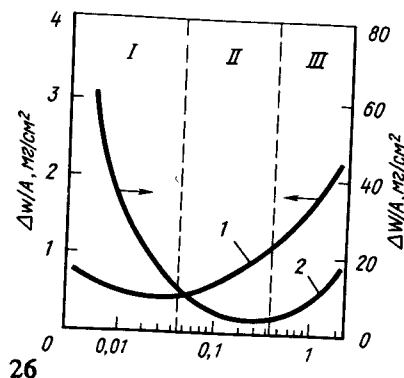


Рис. 11.12. Схематическая диаграмма. Сравнение влияния добавок (Zr, Y), обладающих высоким сродством к кислороду, на характер окисления (изменение удельной $\Delta w/A$, и полиной $\Delta w/A$) при изотермическом (1) и циклическом (2) нагреве (649 °C в течение 100 ч) у сплавов NiCrAl+Zr и CoCrAl+Y [52–54]. Области: I — плохая адгезия, медленный рост окалины; II — хорошая адгезия, медленный рост окалины; III — хорошая адгезия, ускоренный рост окалины

уменьшением ее вспучивания (под действием сжимающих напряжений) и снижением ее общей поверхности при росте толщины (рис. 11.13, а, б). Нередко подобные наблюдения объясняют особенностями "напряжений роста", вносимыми образованием оксидных выделений в окалины по границам ее зерен [56–58]. Этот вывод подтверждают опыты с мечеными атомами кислорода (^{18}O); показано, что они скапливаются в объеме уже образованной окалины у нелегированных сплавов NiAl [46]. Поэтому складывается мнение, что внутри окалины могут образовываться новые оксиды, а диффузия алюминия к поверхности сплава ответственна за возникновение "напряжений роста" и вспучивание. При весьма малых содержаниях добавки пористость на поверхности раздела может быть сильно понижена (рис. 11.13, б) [52, 56, 59]. Наконец, прочность сцепления окалины с подложкой резко возрастает с повышением содержания добавки, об этом свидетельствует

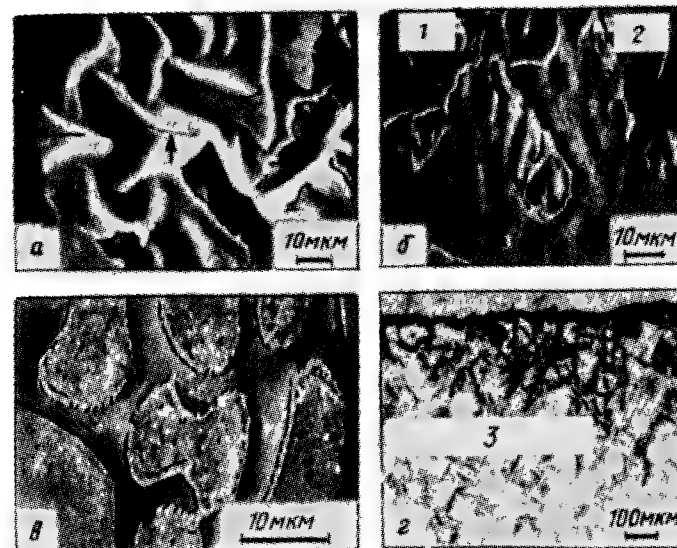


Рис. 11.13. Изменения в морфологии окалины у сплавов системы Ni—Cr—Al при введении различных добавок Zr (а, б, в — выдержка 8 ч при 1100 °C, г — выдержка 200 ч при 1200 °C): а — 0 % Zr, вспученная окалина с трещинами (показано стрелкой); б — 0,04 % Zr, частичное отставание окалины и образование на ней борозд, поры отсутствуют; в — 0,12 % Zr, отставания или вспучивания окалины нет; г — 1,10 % Zr, активное формирование подокалинного слоя; 1 — неповрежденный оксидный слой; 2 — обнаженный металл; 3 — трещины в наружной окалине

изменение степени общего окисления в циклическом режиме (рис. 11.12).

Область II. Сплавам, относящимся к этой области, присуще оптимальное сочетание стойкости к изотермическому и циклическому окислению, обусловленное превосходной связью окарины с подложкой и минимальной скоростью ее роста. Вспученным окаринам в совокупности со спиральными поверхностями металлической подложки свойственны ровные, без пористости, поверхности раздела (рис. 11.13, б, в). От поверхности раздела оксид-металл внутрь сплава [52–54] растут пальцевидные выступы (шпильки) Al_2O_3 , инициированные оксидами с высоким содержанием легирующей добавки.

Область III. Высокое содержание легирующей добавки является причиной чрезмерных привесов, связанных с образованием подокалинных слоев (рис. 11.12, и 11.13, г). Превышение предела растворимости добавки X нередко приводит незащитному окислению грубых выделений M–X с образованием объемистых выделений смешанных оксидов Al–X [60].

Границы трех указанных областей не являются строго постоянными или жестко связанными с содержанием легирующей добавки либо температурой окисления. Поэтому минимальные содержания добавок, потребные для прочного сцепления окарины с подложкой, могут быть весьма различны [52–57, 61–63], универсального уровня легирования, оптимального для всех случаев, не существует. Обычно добавка 0,1% (по массе) достаточна для хорошей адгезии¹ окарины, а добавка в 1,0% (по массе) приводит к формированию избыточного количества подокалинных продуктов.

Модели и механизмы адгезии. В табл. 11.1 под номерами 1–4 приведены модели, на которые чаще всего ссылаются, чтобы объяснить те или иные особенности связи окарины с подложкой [64]. В основном эти достаточно противоречивые модели родились при трактовке поведения сплавов в областях I, II и III. В значительной мере их противоречивость связана с тремя факторами. Во-первых, каждая отличается определенным изяществом, поскольку согласуется с большинством кинетических, морфологических и адгезионных явле-

Таблица 11.1. Модели сцепления окарины Al_2O_3 с основой

Предназначение	Действие легирующей добавки
1. Механическое схватывание	Оксид внедряется в металл и механически прикрепляет к нему окарину
2. Образование вакансионных стоков	Образование пор на поверхности раздела окарины и металла предотвращено посредством аккомодации вакансий
3. Напряжения возникают в процессе роста окарины	Предотвращена встречная диффузия Al^{3+} и его накопление в оксиде
4. Пластификация окарины	Зерно Al_2O_3 измельчено, повышение вклада зернограничной диффузии способствует релаксации напряжений за счет ползучести Кобла
5. Обеспечение химической связи	Сера, "отравляющая" химическую связь окарины с основой, захватывается легирующими добавками

ний, характеризующих поведение рассматриваемого материала. Во-вторых, несмотря на все это согласие, существует по меньшей мере одно несоответствие между наблюдаемой адгезией и тем механизмом, действием которого ее предлагают объяснить. Например, адгезию без "шпилек", отслаивание без порообразования, отслаивание без напряжений или вспучивания, адгезию у сильно деформированных окарин — все это наблюдали в действительности [56, 59, 61]. В-третьих, в какой-то степени вклад в адгезию могут давать одновременно все четыре механизма.

Основанием для самой новой модели (5 — в табл. 11.1) послужило наблюдение, согласно которому с помощью добавок, активно реагирующих с кислородом¹, можно предотвратить сегрегацию серы на поверхности раздела оксид-металл [65–68]. Полагают, что в этой ситуации сера ведет себя также, как при зернограничном охрупчивании металлов, связанном с захватом электронов у металлического атома и "отравлением" межатомной связи [69]. Справедливость этого предположения находит еще одно сильное подтверждение в опытах, согласно которым прочную связь окарины с подлож-

¹В переводе этим достаточно известным термином в необходимых случаях заменена длинная формулировка прочность сцепления (или связи) с подложкой. Прим. перев.

¹В отдельных случаях для краткости использован несколько жаргонный термин "кислородоактивные" добавки. Прим. перев.

кой получали на сплавах NiCrAl без введения "кислородоактивных" добавок иттрия, гафния или циркония, а просто путем снижения или устранения примесей серы в исходном сплаве [70, 71].

Факты сегрегации самих легирующих добавок породили догадку, что такая сегрегация еще более повышает прочность связи по поверхности раздела [68]. К химическим особенностям добавок, усиливающих адгезию, следует отнести высокоотрицательные значения ΔG_f оксидов и сульфидов, электронную конфигурацию с незанятыми d орбиталями и низкую растворимость в системе Ni(Co, Fe) [68].

11.4. Влияние других общепринятых легирующих элементов

Помимо Cr и Al, суперсплавы содержат множество важных легирующих элементов, к их числу относятся Mn, Ti, Si и все тугоплавкие металлы. Во многих случаях эти элементы оказывают существенное влияние на стойкость к окислению у сплавов, формирующих соединения Cr_2O_3 или Al_2O_3 . В данном разделе мы рассмотрим сведения о влиянии этих элементов на окислительные свойства некоторых модельных сплавов.

Марганец, титан и кремний

Марганец можно рассматривать как возможный (но значительно менее эффективный) заменитель хрома при формировании залечивающих слоев в окалинах Cr_2O_3 . Известно, что он способствует образованию Cr_2O_3 в системе Ni-20Cr [72, 73], однако в системе Co-19Cr марганец был неэффективен вплоть до содержания в 30 % (по массе) [74]. Добавки марганца поддерживали формирование окарины Al_2O_3 на сплавах Fe-Al, не давая нарушить ее сплошность глобулярными, богатыми железом участками [75, 76].

Добавки титана способствуют образованию Cr_2O_3 на сплавах Ni-20Cr и Co-20Cr, правда, не меняя существенно скорость роста Cr_2O_3 [77, 78]. Сообщают также, что добавки титана ухудшали адгезию у Ni-20Cr, улучшали ее у Ni-50Cr и оставляли неизменной у Co-20Cr [78-80].

Увеличивая слегка скорость роста окалин Al_2O_3 на сплавах NiAl (β -фаза), титан не оказывает существенного содействия образованию чистой окарины Al_2O_3 на сплавах Ni₃Al (γ' -фаза) или Ni(Al) (γ -твердый раствор) [40, 81].

Известно отрицательное влияние титана на адгезию окарины у никелевого суперсплава [82], и положительное — у сплава Fe-18Cr-6Al [83].

Из всех элементов, проявляющих окислительную активность, промежуточную между активностью алюминия и никеля, самое сильное благотворное влияние оказывает кремний. Стойкость некоторых сплавов систем Ni-Cr, Fe-Cr и Ni-Al к изотермическому и циклическому окислению можно улучшить с помощью кремния до такой степени, что она сравняется со стойкостью сплавов, формирующих исключительно оканину Cr_2O_3 или Al_2O_3 [40, 81, 84]. Источник столь благотворного влияния заключается в том, что в присутствии кремния образуются подокалинные слои SiO_2 и предотвращено образование оксидов Ni(Fe). От добавок кремния в количестве 0,5-1,3 % (по массе) очень сильно выигрывает сплав B-1900, его стойкость к циклическому окислению повышается до уровня стойкости собственного алюминидного покрытия [85]. У сплавов MAR-M 200 и IN-713 аналогичные добавки также улучшали противоокислительную стойкость, правда, не в такой большой мере, как у сплава B-1900 [86]. Эти преимущества, к сожалению, не удалось реализовать на практике, так как добавки кремния приводили к сильному ухудшению механических свойств даже при содержании кремния 0,5 % (по массе). Кремний находит все большее применение в составе покрытий на основе систем NiCr или NiCrAl [87]. Фактически защитная роль высококремнистых покрытий базируется на формировании окарины SiO_2 , которая у некоторых композиций системы Ni-Cr-Si [88] способна расти столь же медленно, как и пленки Al_2O_3 . Уменьшенные добавки кремния к общеупотребительным покрытиям системы Ni-Cr-Al, получаемым физическим осаждением из паровой фазы, тоже используют, главным образом для того, чтобы стабилизировать оканину Al_2O_3 на более длительное время.

Влияние тугоплавких элементов

Mo, W и Ta активно используют в суперсплавах на никелевой и на кобальтовой основах в качестве упрочняющих элементов, принимающих участие в образовании γ' -фазы, карбидов и в твердорастворном упрочнении. Другие тугоплавкие элементы, такие как Nb, Hf и Zr, также используют в целях упрочнения, в том числе за счет образования фазы Ni₃Nb.

Судя по литературным данным [80], на окисление никелевых и кобальтовых сплавов тугоплавкие элементы оказывают влияние трех видов. Влияние одного из них благотворно, поскольку тугоплавкие элементы можно рассматривать как ловушки (геттеры) для кислорода, способствующие образованию защитных слоев из Al_2O_3 и Cr_2O_3 . Влияние двух других видов — вредное. Во-первых, тугоплавкие элементы уменьшают диффузионную активность алюминия, хрома и кремния, а это противодействует формированию защитного слоя. Во-вторых, оксиды тугоплавких металлов обычно незащитны (т.е., отличаются низкой температурой плавления, высокой упругостью паров, высоким коэффициентом диффузии и другими неблагоприятными характеристиками), и поэтому они нежелательны в качестве компонентов для наружной окалины. Следовательно, вредное влияние тугоплавких элементов оказывается более весомым, чем их благотворное влияние, так что для повышения противоокислительной стойкости их обычно в суперсплавы не вводят. Но поскольку тугоплавкие элементы не равнозначны, то некоторые из них использовать предпочтительнее, чем другие. Представляется, например, что тантал не вызывает столь вредных последствий, как вольфрам или молибден, поэтому он один из тех тугоплавких элементов, которые следует предпочесть. Вольфрам, молибден и ванадий ведут себя примерно одинаково, но вольфрам определенно сильнее снижает скорости обменной диффузии, чем остальные элементы, и, следовательно, более, чем другие способен к неблагоприятному влиянию в отношении избыточного окисления. Оксиды ниобия не являются защитными, поэтому его присутствие в составе окалины нежелательно. Рений применяли в суперсплавах в ограниченных масштабах; его влияние, по-видимому, аналогично влиянию ниобия. Гафний и цирконий часто вводят в суперсплавы в небольших количествах, они значительно улучшают прочность связи окалины с основным сплавом.

11.5. Сложные суперсплавы на никелевой основе

Помимо основы $NiCrAl$, в суперсплавах присутствует множество легирующих элементов, которое кроме изменений в концентрации и соотношении элементов основы порождает такую неоднозначность и многообразие в характере окисления,

что сколь-нибудь простая и не слишком обширная классификация этого многообразия в настоящее время невозможна. Поэтому мы дадим конкретные примеры поведения отдельных сплавов и, насколько возможно, постараемся провести их широкое обобщение.

Основные механизмы окисления

Кинетика. Описать кинетику окисления суперсплавов на основе гравиметрических измерений достаточно сложно, из-за того, что значительные фракции совокупной окалины образуются в переходный период ее роста (продолжительность не более 2 ч), отличающийся постоянной скоростью. Нередко вслед за этим наступает период параболического роста, и его описание требует знания двух или трех констант скорости, делая простое сравнение сплавов невозможным [90–92]. Температурная зависимость первой параболической константы k_{p1} (рис. 11.14) показывает, что скорости роста

окалины у большинства суперсплавов занимают среднее положение между скоростью роста окалины Cr_2O_3 (у сплавов $Ni-30Cr$) и Al_2O_3 (у сплава $Ni-144Cr-12Al$) [30]. При 982°C большинство скоростей окисления суперсплавов отличаются друг от друга не более, чем вдвое, а энергии активации ближе к таковой для роста окалины Cr_2O_3 (~60 ккал/моль), нежели Al_2O_3 (~120 ккал/моль) [90–99]. Между характеристиками окисления и изменением химического состава от высокого Cr и низкого Al к низкому Cr и высокому Al очевидной корреляции не наблюдали, хотя ее и можно было бы ожидать, судя по картам окисления сплавов системы $Ni-Cr-Al$. Кроме того, ни один из этих сплавов по своей противоокислительной стойкости не приближается к сплавам, которые образуют окалину, состоящую только из $\alpha-Al_2O_3$; подобное поведение указывает, что помимо хрома и алюминия на процесс окисления свое влияние оказывают и другие элементы.

Компоненты окалины. Изменения в скоростных параметрах связаны с изменениями в оксидных фазах, составляющих окалину; иллюстрацией этой связи у сплава Udimet 700 служит карта "время — температура — оксидно-фазовый состав" на рис. (11.15). Начальная линейная стадия (зона 1) характеризуется образованием тонкой пленки Al_2O_3 ; ее обгоняют в росте колонии Cr_2O_3 , образующиеся по границам зерен спла-

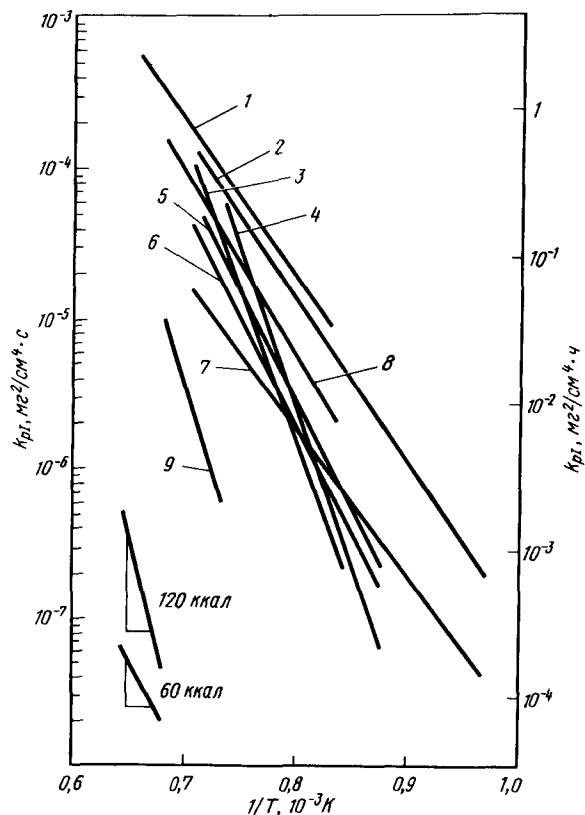


Рис.11.14. Температурная зависимость первой параболической константы скорости окисления k_{p1} у некоторых промышленных суперсплавов [90–96] (в скобках Al/Cr):
 1 – Ni; – 30 Cr (0); 2 – IN 100 (0,6); 3 – SM 200 (0,5); 4 – U 700 (0,3); 5 – René 41 (0,1); 6 – IN 713 (0,4); 7 – René Y (0); 8 – Hastelloy (0); 9 – Ni – 14 Cr – 12 Al (0,9)

ва [90]. По завершении этого процесса кинетика окисления приобретает параболический характер и возникает внутреннее окисление (область 2). На протяжении всего процесса впереди фронта окисления образуются "обедненные" зоны, из которых избирательно уходят активные элементы (преимущественно Al, Ti и Si). Обедненные зоны и фронт внутреннего окисления – это тоже явления, которые связаны с параболическим изменением скорости роста, возрастающей с повышением температуры.

Для некоторых сплавов [90] характерен и вторичный па-

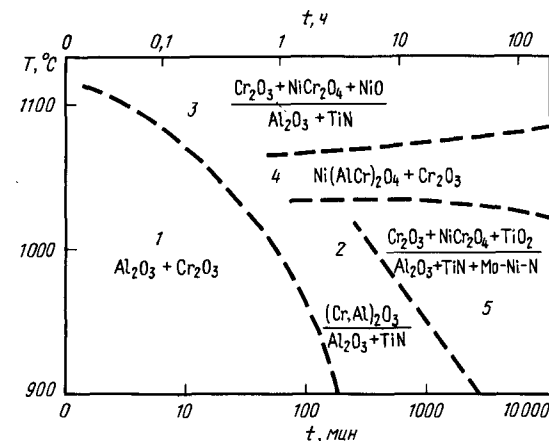


Рис.11.15. Карта составляющих окалины при изотермическом окислении сплава Udimet 700. Области (у всех выражений в числителе – поверхностная окалина, в знаменателе – внутренние оксиды и подпокалинный слой [90]):
 1 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$; 2 – $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}$; 3 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{NiO} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}$; 4 – $\text{Ni}(\text{AlCr})_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$; 5 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN} + \text{Mo} - \text{Ni} - \text{N}$

раболический рост окалины (константа k_{pII}). Обычно $k_{pII} < k_{pI}$. Длительное окисление сплава Udimet 700 характеризуется ускоренным ростом соединений NiCr_2O_4 , NiO и TiO_2 на поверхности раздела между газовой фазой и соединением $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ (зона 3). Курьезная особенность сплава Udimet 700 – образование защитной шпинельной окалины при температуре около 1030 °C. Она предотвращала ускоренный рост любых оксидов, и в результате скорость роста окалины оказывалась меньше, чем при 982 °C.

Все три режима окисления применительно к довольно широкому набору сплавов обобщены в табл.11.2. Оксиды Al_2O_3 , Cr_2O_3 или SiO_2 нередко представляют собой тонкую пленку исходной окалины, образующейся в зоне 1. Совместно с TiO_2 или TiN они составляют подавляющую часть фаз, возникающих в результате внутреннего окисления на стадиях, соответствующих зонам 2 и 3. Для усиленного окисления, присущего зоне 3, нередко характерно появление шпинелей $(\text{Ni}$ или $\text{Mn})(\text{Al}$ или $\text{Cr})_2\text{O}_4$, а также оксидов NiO , TiO_2 и NiTiO_3 . Содержание этой таблицы подчеркивает сложность состава окалин и последовательностей их образования у обычных суперсплавов. Обилие никельсодержащих оксидов с

Таблица 11.2. Стадии окисления сплавов при изотермических выдержках от 1 до 10^5 мин в диапазоне температур от 760 до 1200 °C [90–92]

Сплав	Стадия 1 Низкие температуры, короткие выдержки	Стадия 2	Стадия 3 → Высокие температуры, длительные выдержки
RENÉ Y (22Cr; 1Si; 1Mn; 9Mo)	Cr_2O_3	$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnCr}_2\text{O}_4}{\text{SiO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{MnCr}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiO}}{\text{SiO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3}$
HASTELOY X (22Cr; 1Si; 0,5Mn; 9Mo)	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$		$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiCr}_2\text{O}_4}{\text{SiO}_2 + \text{NiCr}_2\text{O}_4}$
RENÉ 41 (20Cr; 1Al; 3Ti; 10Mo)	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\frac{(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{NiO} + [\text{TiO}_2]}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}}$
UDIMET 700 (15Cr; 4Al; 4Ti; 4Mo)	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\frac{(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}}$	$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{NiO} + [\text{TiO}_2]}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}}$

Сплав	Стадия 1 Низкие температуры, короткие выдержки	Стадия 2	Стадия 3 → Высокие температуры, длительные выдержки
IN 713C (14Cr; 6Al; 1Ti; 6Mo)	$\text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\frac{\text{NiCr}_2\text{O}_4 + [\text{Cr}_2\text{O}_3]}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiAl}_2\text{O}_4 + [\text{NiCr}_2\text{O}_4]}{\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + [\text{TiN}]}$
SM 200 (9Cr; 4Al; 2Ti; 12W)	Cr_2O_3	$\frac{\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2 + \text{NiO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{NiWO}_4 + \text{NiTiO}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{TiN}}$
IN 100 (10Cr; 6Al; 4Ti; 3Mo)	$\text{NiO} + \text{TiO}_2$	$\frac{(\text{Ni}, \text{Co})\text{O} + (\text{Ni}, \text{Co})\text{Cr}_2\text{O}_4 + \text{NiTiO}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + [\text{TiN}]}$	$\frac{\text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{NiTiO}_3 + \text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{TiO}_2 + \text{TiN}}$

Примечание. Числитель — фазовый состав наружной окалины; знаменатель — фазы, образующиеся при внутреннем окислении или в подокалине. [...] — фазы, присутствующие не на всех этапах стадий 2 или 3.

их высокой диффузионной подвижностью ответственно за большие скорости окисления сплавов по сравнению со сплавом Ni-14Cr-12Al (см. рис. 11.14).

Корреляция между противоокислительной стойкостью и особенностями механизмов окисления

В серии сравнительных исследований [97–101] была установлена сложная природа окисления четырех суперсплавов и определена их противоокислительная стойкость в зависимости от времени, температуры, содержания алюминия и хрома, содержания тугоплавких элементов, метода испытаний (сравнивали результаты при статическом и динамическом нагружении, изотермическом и циклическом тепловом режиме). Сравнение показало, что стойкость против изотермического и циклического окисления в диапазоне 900–1100 °C обычно была превосходной у сплавов B-1900 и NASA-TRW VIA, средней у IN-713C и плохой у IN-738X. Например, у первых двух сплавов после 100 окислительных циклов при 1100 °C общее поверхностное повреждение в виде окисления и возникновения обедненных зон распространилось на глубину всего лишь около 0,025 мм. У сплава IN-713C оно проникло на глубину около 0,087 мм, а у сплава IN-738X — на глубину 0,317 мм. Склонность к массопотерям при изотермическом и циклическом окислении носила тот же характер.

Корреляция между химическим составом сплавов, содержанием оксидных фаз и противоокислительной стойкостью в обобщенном виде представлена на рис. 11.16. Можно видеть, что образование оксидов типа (а), — Al_2O_3 , $NiAl_2O_4$ и MR_2O_6 — отвечает лучшей стойкости, чем образование оксидов типа (б), — Cr_2O_3 , $NiCr_2O_4$ и $NiTiO_3$. В окончательной формулировке эти фазы представлены, как сплавы типа (а), — Al+R или (б), — Cr+Ti, где R=Nb, Ta, W, Mo.

Выгодным может оказаться образование оксидов типа трирутил или тапиолит MR_2O_6 , поскольку они способствуют формированию защитных слоев Al_2O_3 и предотвращают нарастание NiO. Сведениями о роли $NiTiO_3$ и TiO_2 мы не располагаем, хотя обычно обогащение титаном наблюдают по наружной поверхности окалин; особенно это относится к сплавам IN-713C и IN-738X, структура которых иллюстрирована на рис. 11.17. Здесь хорошо виден наружный слой, состоящий из Cr_2O_3 и $NiCr_2O_4$, стержни $NiTi_2O_6$ и Al_2O_3 , образовав-

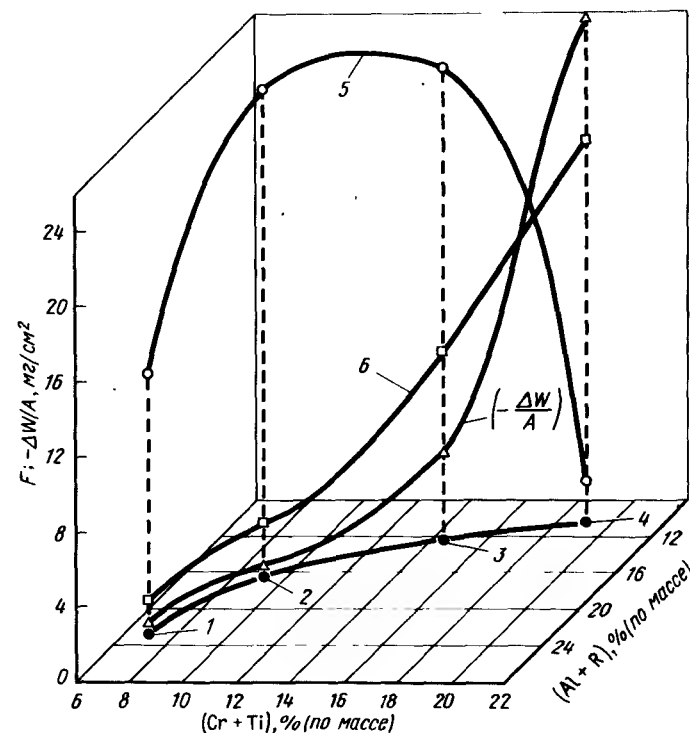


Рис. 11.16. Влияние химического состава на долю F составляющих окалин (в безразмерных единицах) и потерю массы $-\Delta W/A$ суперсплавов NASA-TRW VIA (1), B-1900 (2), IN-713C (3), IN-738X (4) [97], [98] (5, 6 — оксиды типа а и б соответственно)

шиеся по реакции внутреннего окисления и зона γ -матрицы сплава, обедненная по выделениям γ' -фазы. В различных модификациях такая микроструктура присуща всем остальным сплавам; крайний случай представлен сплавом B-1900, у которого имеется только тонкая наружная окалина, составленная оксидами Al_2O_3 и $NiAl_2O_4$.

Перемены в характере окисления, связанные с изменением длительности, температуры или цикличности окислительного воздействия, трудно обобщить применительно ко всем сплавам и условиям эксплуатации. Нередко при 900–1000 °C или в условиях изотермического окисления преимущественно образуются окалин из Al_2O_3 , тогда как более высокие температуры (1100 °C) или циклическое окисление способствуют формированию окалин в виде NiO, $NiCr_2O_4$ и Cr_2O_3 . С течением

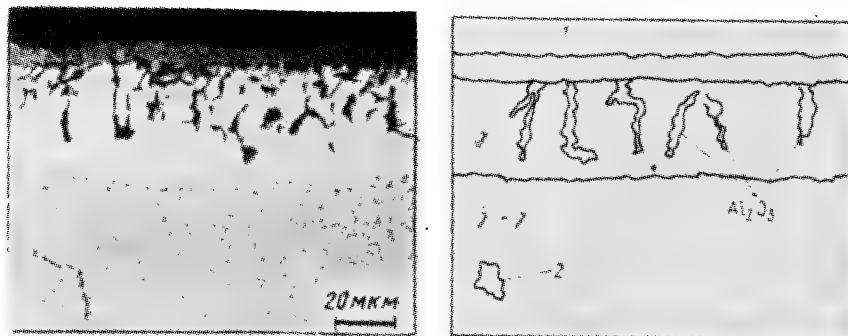


Рис.11.17. Сплав IN 738. Микроструктура после 24 ч окисления при 975 °C. Видны обогащенная Ti окалина Cr_2O_3 , участки внутреннего окисления, зоны обеднения [100]:

1 — Cr_2O_3 (в основном) и TiO_2 ; 2 — карбид (Ti, Ta, Nb, W)

нием времени содержание в окалине ее главных компонентов монотонно возрастает. Исключением служит сплав IN-738X, у которого рост окалины Cr_2O_3 достигает максимума, а затем отступает перед ростом окалины NiO и NiCr_2O_4 . В предельном выражении это соответствует образованию несплошной отслаивающейся окалины, характерному для условий циклического окисления [97]. В четырех рассмотренных случаях предпочтительно иметь высокое содержание не хрома или титана, а алюминия в сочетании с тугоплавкими металлами. Это — главная тема нашей дискуссии, к ней мы не раз обратимся при рассмотрении роли химического состава сплавов. Однако следует подчеркнуть, что все упомянутые закономерности следует принимать с большей осторожностью, избегая неоправданных обобщений. В полной мере характер окисления промышленных суперсплавов определяется не только каждым элементом в отдельности, но и совокупным влиянием множества сложных реакций между этими элементами.

Влияние изменений в содержании нескольких элементов

Модельные сплавы (Статистические исследования). Взаимодействие между множеством легирующих элементов занимает определенное место в том подлинном механизме, посредством которого химический состав сложных суперсплавов влияет на характер их окисления. Пока это взаимодействие остается за пределами нашего понимания. Между тем стойкость к циклическому окислению (выраженную массопотерями) удалось

скоррелировать с систематическим совокупным изменением в содержании множества элементов; этому посвящены два углубленных исследования, выполненных на статистической основе [102,103]. В первом исследовании для содержания семи элементов задано два уровня; во втором — содержание пяти элементов варьировали на пяти уровнях, так что общее количество исследованных композиций составило примерно 100. Для каждого сплава "расход" металла характеризовали параметром K_A , учитывающим и рост, и отслоение окалины. Применяя множественный линейно-регрессионный анализ, получали уравнения для связи K_A с химическим составом каждого сплава.

Проникнуть в суть явления помогает ранжирование сплавов по численным характеристикам от лучших к худшим, а также выявление соответствующих тенденций в совокупном химическом составе сплавов [104]. Один из примеров такого ранжирования дан обобщенно в табл.11.3. В части (а) сплавы сгруппированы по противоокислительной стойкости, показаны средние значения стойкости и содержания легирующих элементов, а также выделены значения, характеризующие статистически состоятельные тенденции. Этот способ позволил продемонстрировать, что все наилучшие группы отличаются высоким содержанием алюминия. Видно также, что стойкость снижается на порядок, если содержание алюминия занижено. В части (б) сосредоточены особые сплавы; они отобраны, чтобы продемонстрировать крайние случаи в отношении стойкости либо в отношении химического состава.

Взятые вместе данные этих двух работ позволяют сделать следующие выводы:

1. Высокое содержание алюминия (6 %) наиболее важный фактор для достижения хорошей противоокислительной стойкости;
2. Высокое содержание хрома (15 %) не всегда требуется для достижения хорошей противоокислительной стойкости;
3. Высокое содержание хрома (15 %) не может компенсировать низкое (2–4 %) содержание алюминия;
4. Присутствие тантала (3–9 %) характерно для наилучших комбинаций легирующих элементов и наилучших сплавов;
5. Низкое содержание титана (<2 %) отмечено у большинства сплавов с хорошей противоокислительной стойкостью.

Таблица 11.3. Ранжирование модельных сплавов по стойкости к циклическому окислению (1-ч, циклы при 1100 °С) и особенностям химического состава сплавов [103, 104].¹

Группа и № сплава	$\Delta W/A$ мг/см ²	K _A	Содержание легирующих элементов, % (по массе)										Основная особенность ("тенденция")
			Al	Cr	Ti	Co	Nb	Ta	Mo	W			
а) Средние значения в пределах каждой группы													
(a) 1-7	-1,7	0,46	5,5* ²	11,6	1,0	9,3	1,0	5,4* ²	1,6	2,0	Высокое содержание Al и Ta		
(b) 8-13	-3,1	0,76	5,5* ²	13,0		8,3		4,7* ²	3,0* ²		Высокое содержание Al, Ta и Mo		
(c) 14-19	-7,6	1,80	5,3* ²	13,0		8,3		3,3	2,3		Высокое содержание Al		
(d) 20	-12,0	2,80	4,8* ²	12,0* ²		10,0* ²		4,0* ²	2,0* ²		Серединный состав, 8 дублей (плавов)		
(e) 21-29	-28,0	7,50	4,8* ²	13,0		10,6		3,8	1,7		Низкое содержание Al, высокое – Cr Низкое содержание Al и Cr		
(f) 30-38	-150,0	42,00	4,0* ²	13,7* ²		10,6		3,3	2,1				
(g) 39-45	-476,0	108,00	4,0* ²	9,0* ²		9,3		3,7	2,1				

Группа и № сплава	$\Delta W/A$ мг/см ²	K _A	Содержание легирующих элементов, % (по массе)									Основная особенность ("тенденция")	
			Al	Cr	Ti	Co	Nb	Ta	Mo	W			
б) Специальные сплавы с "крайним" химическим составом													
(a) 1	-1,4	0,30	5,5*2	15,0*2	1,0	15,0*2	1,0	6,0*2	1,0	2,0	Высокое содержание Al и других элементов, низкое – Mo		
(b) 2	-1,7	0,32	5,5*2	9,0		15,0*2		6,0*2	3,0*2		Высокое содержание Al и других элементов, низкое – Cr		
(c) 9	-2,9	0,73	5,5*2	15,0*2		15,0*2		6,0*2	3,0*2		Высокое содержание Al и других элементов		
(d) 20	-12,0	2,80	4,8*2	12,0		10,0		4,0	2,0		Срединный химический состав		
(e) 33	-90,0	29,00	4,0*2	15,0*2		5,0		2,0	1,0		Низкое содержание Al, высокое – Cr		
(f) 43	-496,0	114,00	4,0	9,0		5,0		2,0	1,0		Низкое содержание Al		
(g) 45	-748,0	158,00	4,0	9,0		5,0		2,0	3,0		Низкое содержание Al, высокое – Mo		

^{*1} В колонках приведены средние значения массопотерь ($\Delta W/A$) и содержания легирующих элементов в пределах каждой группы сплавов. Группы ранжированы от (a) до (g) по росту массопотерь за 100 ч окисления. По выборке в целом изучены сплавы, содержащие 3,2-6,2 % Al, 6,0-18 % Cr, 1,0 % Ti, 0-20 % Co, 1,0 % Nb, 0-8,0 % Ta, 0-4,0 % Mo, 2,0 % W.

^{*2} Высокое содержание элементов.

Видимое благотворное влияние тантала показано графически на диаграмме многоэлементного окисления (рис. 11.18, а); сплавы с повышенным содержанием тантала соответственно отличаются меньшими массопотерями по сравнению со всеми остальными сплавами при том же содержании Al и Cr. Однако, как и в случае с хромом, тантал не способен компенсировать недостаточно высокое содержание алюминия (<5%). Чтобы провести прямое сравнение, выбраны сплавы с

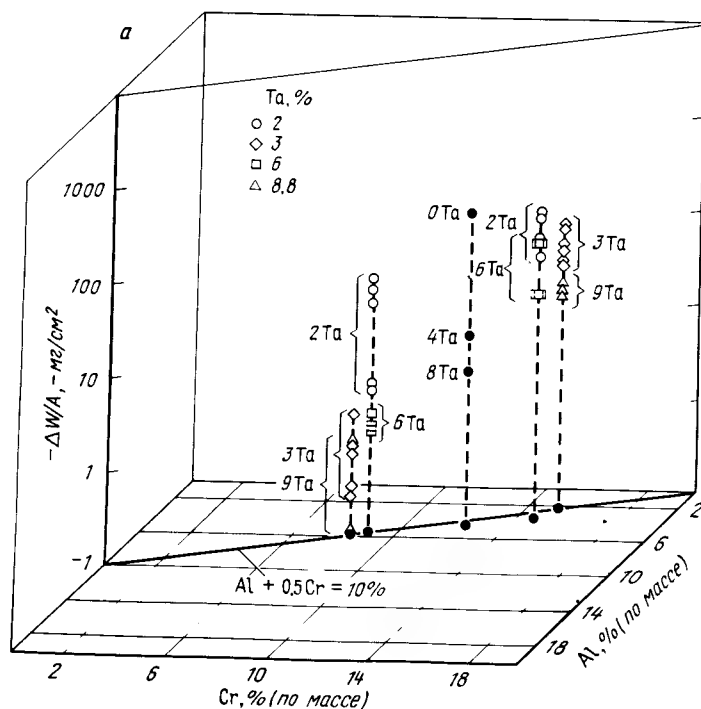
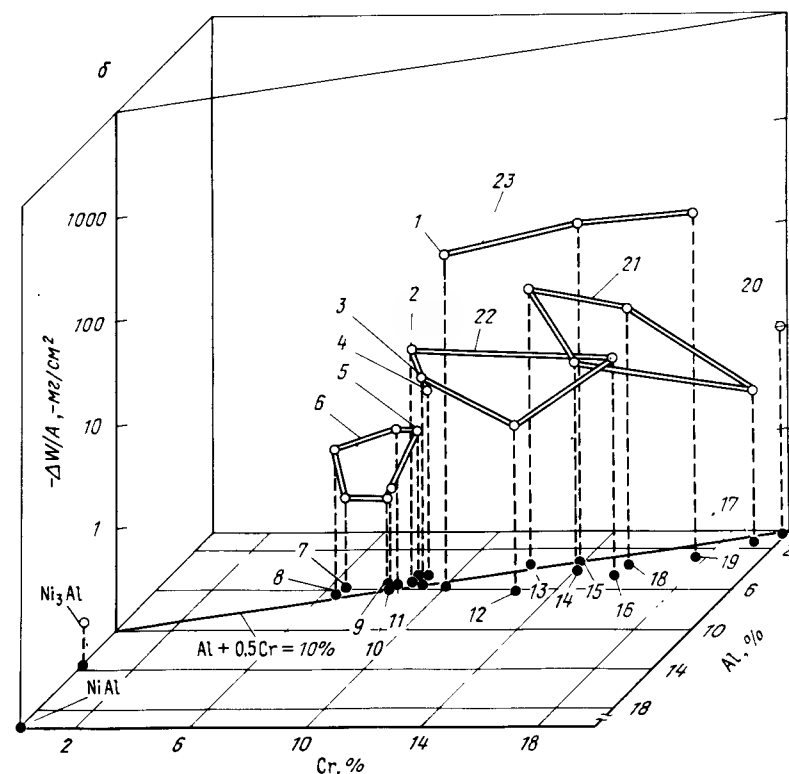


Рис.11.18. Карты многоэлементного окисления, иллюстрирующие некоторые тенденции в изменении химического состава суперсплавов с целью повлиять на их циклическую окисляемость (сведения для циклов 100 ч, 1 ч при 1100 °С): а — благоприятные тенденции при высоком содержании Al и Ta применительно к модельным суперсплавом [102] — 104; б — благоприятные тенденции при высоком содержании Al и Ta и низком содержании Ti применительно к промышленным суперсплавом

1 — IN 100; 2 — MAR — M 200+Hf; 3 — MAR—M 246; 4 — René 120; 5 — René 125; 6 — 3÷9% Ta; 7 — NASA—TRW VIA; 8 — TAZ 8A; 9 — TRWR; 10 — B 1900; 11 — MAR—M 247; 12 — IN 713C; 13 — IN 792+Hf; 14 — U 700; 15 — René 80; 16 — MAR—M 421; 17 — IN 738; 18 — Waspaloy; 19 — U 710; 20 — Ni—20Cr; 21 — 3÷4 Ti; 22 — 1÷2,5Ti; 23 — 4,5÷5,0Ti

теми же пределами содержания Al и Cr, что и у литейных суперсплавов, — $Al+0,5Cr=10\pm 2$. Продолжать обобщение включив в него кобальт, ниобий, молибден и вольфрам, опасно из-за сложности межэлементных взаимодействий. Приведенные здесь данные позволяют выделить оптимальные составы, отличающиеся массопотерями <2 мг/см² за 100 ч. Это очень хорошая противоокислительная стойкость, при которой поверхностные потери (с одной стороны образца) не превышают 0,025 мм.

Оксидные фазы, образуемые этими сплавами, подразделяют на две широкие группы. В одну из них, соответствующую сплавам с высоким содержанием алюминия, входят фазы типа трирутил, — Al_2O_3 , $NiAl_2O_4$ и $Ni(Ta,Nb,W,Mo)_2O_6$, в другую группу, отвечающую низкоалюминиевым сплавам, — фазы NiO , $NiCr_2O_4$ и $Ni(W,Mo)_2O_4$. Этот подход еще раз демонстрирует



желательность формирования алюминийсодержащих оксидов и приемлемость оксидов типа трирутил, образуемых тугоплавкими металлами.

Промышленные суперсплавы. Аналогичное ранжирование примерно 20 промышленных сплавов выполнено в табл. 11.4. Все сплавы произвольно разделены на группы, отличающиеся друг от друга примерно втрое по массопотерям за 100 ч при 1100 °С. Выявить однозначно влияние химического состава значительно труднее, так как в отличие от рассмотренных ранее статистических исследований химический состав в данном случае не подвергался систематическим изменениям. И все же определенные тенденции проявляются (они выделены в

Таблица 11.4. Ранжирование промышленных суперсплавов по стойкости и особенностям химического состава [104, 105]

Группа	Сплав	$-\Delta W/A$, мг/см ²	Содержание легирующих элементов, %					
			Al	Cr	Nb	Ta	Mo	W
A	NASA TRW VI A0,6	0,6	5,4	6,1	0,5	9,0	2,0	5,8
	TRW R	0,9	5,3	8,1	0,3	6,3	2,8	4,0
	B 1900	1,3	6,0	8,0	—	4,0	6,0	—
	B 1900+Hf	2,7	6,0	8,0	—	4,0	6,0	—
B	TAZ, 8A	2,7	6,0	6,0	2,5	8,0	4,0	4,0
	RENÉ 125	2,7	4,9	8,7	—	3,8	1,7	7,1
	WASPALOY	2,9	1,3	19,5	—	—	4,3	—
	MAR M 247	3,0	5,5	8,2	—	3,0	0,6	10,0
C	IN 713C	5,5	6,1	12,5	2,0	—	4,2	—
	RENÉ 120	6,4	4,3	9,0	—	3,8	2,0	7,0
	UDIMET 700	10,0	4,0	14,2	—	—	4,9	—
	MAR M 246	10,0	5,5	9,0	—	1,5	2,5	10,0
D	MAR M 421	12,4	4,3	15,8	2,0	—	2,0	3,8
	MAR M 200+Hf	16,4	5,0	8,6	0,9	—	—	11,7
	MAR M 200	17,4	5,0	9,0	1,0	—	—	12,0
	IN 738	31,2	3,4	16,0	0,9	1,7	1,7	2,6
E	IN 792+Hf	45,2	3,3	12,3	0,0	3,9	1,9	4,1
	IN 939	79,4	1,9	22,4	1,0	1,4	—	2,1
	IN 100	164,0	5,5	10,0	—	—	3,—	—
	RENÉ 80	187,0	3,0	14,0	—	—	4,0	4,0
	UDIMET 710	202,0	2,5	18,0	—	—	3,0	3,5
	MAR M 211	450,0	5,0	9,0	2,7	—	2,5	5,5

Примечание. $-\Delta W/A$ — массопотери за 100 ч циклического окисления.

таблице блоками концентраций тех или иных элементов); можно видеть, что для сплавов с оптимальной противокислительной стойкостью характерно содержание 5–6 % Al, 3–9 % Ta и 0–2 % Ti, подобно установленному в статистических исследованиях.

На рис. 11.18, б эти тенденции представлены графически в виде карты многоэлементного окисления; на карте показано, что с изменением содержания алюминия, тантала и титана связаны значительные изменения в массопотерях в условиях циклического окисления. Для сравнения приведены данные по бинарным системам Ni–Al и Ni–Cr [105]. Полезно заметить также, что линия $Al+0,5Cr=10$ для суперсплавов про-

к циклическому окислению (1-ч циклы при 1100 °С)

(по массе)				Освоены особенности состава ("тевдеции")					
Ti	Co	Zr	Hf	Al	Ta	Ti			
1,0	7,5	0,13	0,40	Высокий (5–6%) Высокий (4–9%) Низкий (0–3%)					
0,8	8,0	0,12	1,10	↓	↓	↓			
1,0	10,0	0,10	—						
1,0	10,0	0,10	1,50						
—	—	1,00	—						
2,4	10,1	0,05	1,50	↓	↓	↓			
3,0	13,5	0,06	—						
1,0	10,0	0,90	—						
0,8	—	0,10	—						
4,0	10,0	—	0,10	Средний (4–5%)			↓	Средний (2–4%)	
3,9	16,4	0,02	—	↓	Низкий (0–2%)	↓			
1,5	10,0	0,05	—						
1,8	9,5	0,05	—						
1,8	9,2	0,03	2,00						
2,0	10,0	0,05	—	↓		↓			
3,4	8,5	0,10	0,10				Низкий (2–4%)	Высокий (3–5%)	
4,0	8,9	0,07	0,07				↓		↓
3,7	19,0	0,11	—						
4,7	15,0	0,06	0,06						
5,0	9,5	0,03	0,03						
5,0	15,0	—	—	↓		↓			
2,0	10,0	—	0,05						

ходит в большей части через область оптимального режима окисления, иллюстрированного картой Ni—Cr—Al на рис. 11.8, в. Это наводит на мысль, что влияние многих элементов оказывается незаметным на фоне влияния оказываемого хромом и алюминием. Более того, в промышленных сплавах с высоким содержанием алюминия также допускают пониженное содержание хрома и наоборот. Следовательно, отношение Cr/Al, нередко используемое в качестве индекса ожидаемой окисляемости, в сущности не является необходимой характеристикой состава сплава. В самом деле, модельные сплавы с высоким содержанием Al отличаются наибольшей потивоокислительной стойкостью, независимо от содержания хрома или отношения Cr/Al [102–104].

Влияние значительных количеств кобальта (20 %) на потивоокислительную стойкость многих суперсплавов на никелевой основе вскрывает еще одно важное обстоятельство. Дело в том, что снижение содержания кобальта до 0–5 % благоприятно отражается на стойкости против циклического окисления сплавов при 1100 °C [106]. Это наблюдение находится в согласии с общеизвестным фактом худшей потивоокислительной стойкости сплавов на основе кобальта в сравнении со сплавами на основе никеля. Объяснением этому служит быстрый рост рыхлых оксидов кобальта, а также типичное для подобных сплавов повышенное содержание тугоплавких металлов и пониженное содержание алюминия.

Дальнейшей оптимизации суперсплавов по потивоокислительной стойкости можно достичь путем углубленного изучения роли и поведения ключевых легирующих элементов, уже упоминавшихся в рамках данной главы. Однако в наиболее жестких условиях применяют современные сплавы с покрытиями из MCrAlY или NiAl — материалов, отличающихся высокой потивоокислительной стойкостью. Эти материалы образуют соединение Al_2O_3 , поэтому они привлекали повышенное внимание, и сегодня механизмы, контролирующие рост, адгезию и деградирование окаины изучены и поняты лучше у этих материалов, чем у суперсплавов.

Глава 12. ГОРЯЧАЯ КОРРОЗИЯ

Ф.С. Петтит и К.С. Джиггинс
(F.S. Pettit and C.S. Giggins,
University of Pittsburgh, Pennsylvania,
and Pratt & Whitney. East Hartford.
Connecticut).

Горячая коррозия, как особый вид деградации металлических материалов, приобрела важное значение за последние 50 лет [1]. Необходимым условием ее протекания является образование на поверхности материала осажденного слоя соли или шлака, что приводит к изменению характера взаимодействия данного сплава с окружающей средой. Горячая коррозия, т.е. коррозия, модифицированная присутствием на поверхности сплавов слоя осадка, происходит в котлах, мусоросжигающих печах, дизельных двигателях, глушителях двигателей внутреннего сгорания и газовых турбинах. Уровень коррозионного разъедания материалов, работающих в таких условиях, в значительной степени зависит от вида и чистоты используемого топлива, а также качества подаваемого в зону горения воздуха. Так, например, горячая коррозия гораздо чаще встречается в промышленных и морских газовых турбинах, чем в авиационных. Природа горячей коррозии такова, что вызываемое ею разъедание почти всегда приводит к гораздо более сильной деградации сплавов, чем "обычная" коррозия в такой же газовой среде, но без поверхностного модифицирующего слоя осадка. Даже в тех случаях, когда свойства сплава при осаждении на его поверхности соли изменяются незначительно и связанное с присутствием осадка усиление коррозионного разъедания в начальный период времени невелико, скорость разъедания материала в конце концов все равно со временем возрастает на порядок и более за счет модификации самого механизма деградации материала. Важной особенностью процесса горячей коррозии является то, что очень часто этот модифицирующий слой представляет собой жидкость.

Так как горячая коррозия может играть определяющую роль в общей деградации металлов и сплавов, то важное значение придается экспериментальному и теоретическому изучению этого явления, имеющее своей конечной целью создание сплавов и покрытий, обладающих повышенной стойкостью к горячей коррозии. Можно отметить целый ряд достаточно подробных обзоров по проблеме горячей коррозии [1–6]. В этой области уже достигнуты значительные успехи, однако полного согласия относительно действующих механизмов коррозии и влияния на нее различных химических элементов до сих пор нет. В этой главе рассмотрены механизмы горячей коррозии металлов и сплавов, а также коррозионная стойкость некоторых суперсплавов.

12.1. Влияние условий работы и испытания

Горячая коррозия материала в значительной степени зависит от состава сплава, окружающей его газовой среды, природы поверхностного модифицирующего осадка и температуры. Все эти параметры влияют не только на скорость, но и, что гораздо важнее, на сам механизм разъедания материала при горячей коррозии. В связи с этим важное значение приобре-

тают натурные испытания материалов в рабочих условиях, которые обеспечивают получение исходных данных о коррозионной стойкости данного материала. В большинстве случаев, однако, условия, в которых протекают такие испытания, либо меняются со временем, либо не поддаются точному определению, вследствие чего полученные результаты трудно использовать для идентификации действующих механизмов коррозии. С целью обойти эти трудности были разработаны такие лабораторные методы испытания на горячую коррозию, в которых на основании известных из практики особенностей коррозионного разрушения материалов моделируются реальные условия эксплуатации металлов и сплавов. Важным критерием адекватности результатов натуральных и лабораторных методов испытания является сравнение степени деградации материала по изменению его микроструктуры. На рис. 12.1 представлены характерные особенности микроструктуры материалов силовых авиационных и корабельных газовых турбин, связанные с их разъемом за счет горячей коррозии. Как видно, в материалах, работавших в авиационных двигателях, среди идентифицированных фаз обнаруживаются выделения сульфидов, которые отсутствуют в материалах корабельных турбин, работавших в морских условиях.

Структура материала, испытанного в строго контролируемых лабораторных условиях, не должна отличаться от его структуры после работы в условиях реальной эксплуатации. Из экономических соображений также желательно, чтобы лабораторные методы обеспечивали ускоренное проведение испытаний. Все методы испытаний можно разделить на две группы. В одних основное внимание уделяется как можно более точному моделированию реальных условий эксплуатации материала. Примером могут служить методы стендовых испытаний материалов для газовых турбин с применением горелок [7, 8]. В других методах особое значение придается строгому контролю за соблюдением заданных условий испытания. Конечно, и в этом случае реальные условия работы материала учитываются при выборе условий проведения эксперимента, однако основное внимание в отличие от стендовых методов испытания уделяется как можно более точной выдержке заданных условий. Как правило, такие эксперименты проводятся в лабораторных трубчатых печах [9, 10].

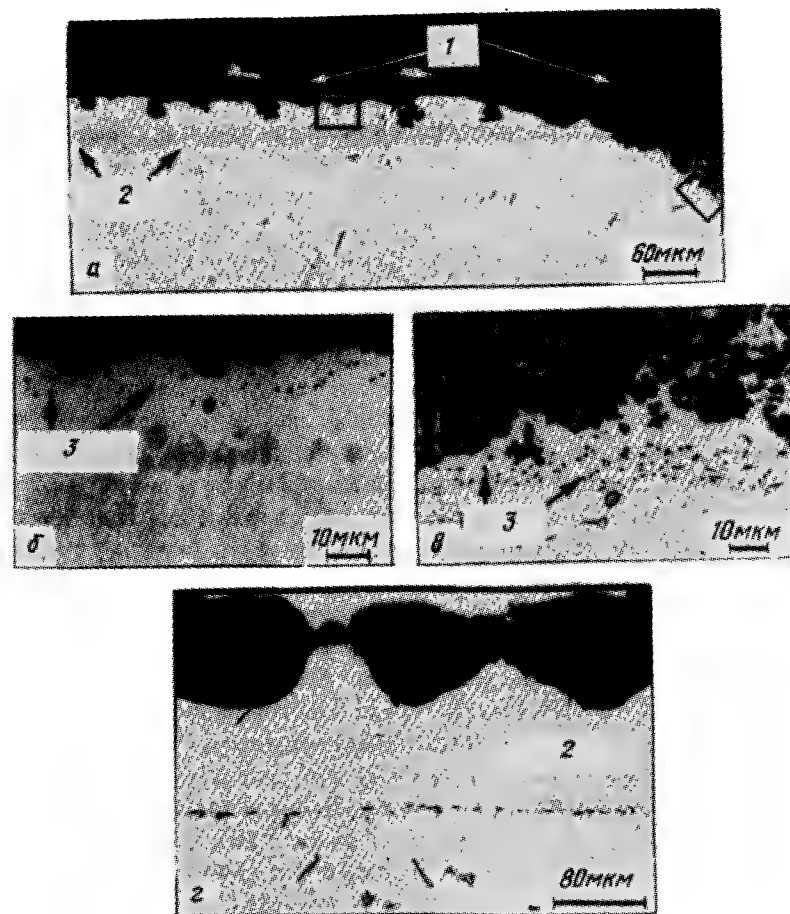


Рис. 12.1 Микрофотографии, иллюстрирующие особенности микроструктуры, возникшие в процессе горячей коррозии газотурбинных материалов в авиации и морском флоте:

а — суперсплав В-1900 на Ni основе (в авиадвигателе) с алюминидным покрытием, горячая коррозия типа I; б, в — характерные особенности, возникшие в покрытии и суперсплаве-подложке в том месте, где произошла перфорация покрытия соответственно; 2 — материал судового двигателя с покрытием CoCrAlY, горячая коррозия типа II после 4200 ч эксплуатации; 1 — горячая коррозия; 2 — покрытие; 3 — сульфиды

Моделирование реальных условий работы материалов в газовых турбинах может осуществляться разными методами [7, 8]. Стендовые установки для проведения таких испытаний, как правило, состоят из горелок для сжигания газообразного или жидкого топлива, системы подачи топлива и воздуха, камеры сгорания и специального отсека для размещения образцов, где они могут закрепляться стационарно или в специальных держателях, допускающих быструю смену образцов. Чаще всего испытывают образцы цилиндрической формы, хотя иногда используют образцы аэродинамической формы или какой-либо другой конфигурации. Для получения на поверхности образцов слоя загрязняющего осадка в рабочий объем установки может вводиться соответствующее загрязняющее вещество, например морская вода, либо прямым впрыскиванием в камеру сгорания, либо подмешиванием в топливо.

Степень деградации при горячей коррозии материала может оцениваться разными способами, однако чаще всего используют методы определения потери массы образцов путем их взвешивания после снятия окалины и измерения глубины проникновения в материал продуктов взаимодействия сплава с окружающей средой [11]. Для более полного описания специфических особенностей процесса горячей коррозии необходим детальный металлографический анализ образцов.

С практической точки зрения результаты лабораторных исследований с помощью испытательных стендов имеют значение лишь в том случае, когда можно провести корреляцию между ними и данными по горячей коррозии материала в реальных условиях. Как правило, условия проведения стендовых испытаний гораздо жестче реальных условий эксплуатации, поэтому при экстраполяции результатов таких испытаний на рабочие условия эксплуатации материалов требуется определенная осторожность, так как разница во внешних условиях может приводить к смене действующих механизмов коррозионной деградации материала. Стендовые испытания удобны для ранжирования различных сплавов по степени их стойкости к горячей коррозии, однако предсказать долговечность конкретного сплава в конкретных коррозионных условиях, опираясь на результаты только таких испытаний, можно лишь в некоторых особых случаях.

Большинство стендовых установок работают при давлении окружающей среды, однако существуют также стенды высокого давления, в которых можно проводить испытания при повышенном давлении [12]. Результаты, полученные на таких стендах, свидетельствуют, что хотя давление и оказывает некоторое влияние на скорость горячей коррозии, однако эффект не столь велик, чтобы возникла необходимость в проведении всех испытаний при повышенном давлении рабочей среды.

Лабораторные испытания в трубчатых печах

Существуют различные варианты проведения испытаний на горячую коррозию с помощью трубчатых печей. Простейший способ — это выдержка в контролируемой газовой среде при определенной температуре образца с нанесенным на него слоем осадка требуемого состава [9]. Осадок обычно наносится на подогретые ($\approx 100^\circ\text{C}$) образцы напылением из раствора, содержащего смесь необходимых химических соединений. Кинетика горячей коррозии может определяться путем постоянного взвешивания образцов по ходу испытания. При некоторых условиях в процессе испытания может происходить испарение нанесенного модифицирующего слоя, что усложняет интерпретацию результатов и делает необходимым проведение детального металлографического анализа образцов после окончания температурной выдержки.

Существуют методики, которые предполагают периодическое извлечение образцов из горячей зоны печи для очистки их поверхности от оксидной пленки. Для контроля за качеством поверхности коррозионно-стойких сплавов при их испытании также требуется периодическое удаление модифицирующего слоя осадка и повторное его нанесение перед продолжением эксперимента. Иногда для этого достаточно окунуть образец в тигель с жидким осаждаемым веществом [9]. Следует, однако, иметь в виду, что изменение любого из параметров, такого, например, как толщина слоя расплава на поверхности образца, может существенным образом повлиять на результаты испытания данного сплава на горячую коррозию.

Применение электрохимической ячейки

Так как горячая коррозия сплавов обычно происходит под слоем жидкого расплава соли, то для исследования этого процесса неоднократно предпринимались попытки применить традиционные методы, использующиеся для изучения коррозии в водной среде. В этих методах образцы, как правило, подвергаются воздействию такой же среды, что и при испытаниях в тиглях, а экспериментальная установка представляет из себя электрохимическую ячейку, в состав которой входят электролит из расплава соли, эталонный электрод, рабочий электрод и, возможно, несколько дополнительных электродов. Такие испытания обычно проводятся для изучения свойств смеси солей [13, 14] или для оценки коррозионной стойкости материала, из которого изготовлен рабочий электрод [15, 16].

Типичные результаты по горячей коррозии некоторых суперсплавов под слоем расплава $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ при 900°C представлены на рис. 12.2. Эти данные сопоставляются с результатами измерения максимальной глубины разъедания сплавов за 100 ч в зависимости от приложенного к электроду электрического потенциала. Изменяя значение потенциала, можно влиять на условия, существующие в расплаве. Например, при положительном потенциале можно ожидать протекание следующей реакции:



В этом случае расплав можно рассматривать как кислый, так как в результате протекания реакции образуется SO_3 .

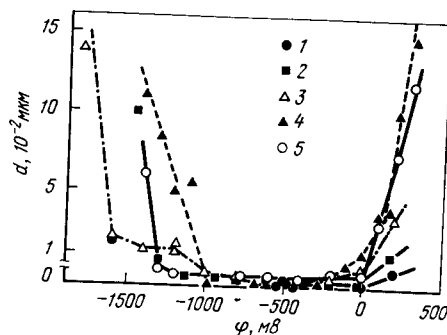


Рис. 12.2. Результаты, полученные путем электрохимических испытаний для сравнения с результатами горячей коррозии в некоторых суперсплавах [15]: 1 — Cr; 2 — IN 597; 3 — IN 657; 4 — IN 738; 5 — IN 939

При подаче на электрод высокого отрицательного потенциала будут превалировать другие реакции:



Следовательно, можно предположить, что расплав при этом обладает основными свойствами, так как в результате этих реакций образуются оксидные ионы. Данные, полученные из таких экспериментов, можно использовать для сравнительной оценки коррозионной стойкости разных сплавов в близких по составу расплавах. Например, из данных, представленных на рис. 12.2, следует, что в качестве параметра, характеризующего стойкость материала к горячей коррозии, можно использовать значение электропотенциала, приложенного к электроду из этого материала, при котором его разъедание пренебрежимо мало. Основываясь на представленных результатах, можно все рассмотренные материалы расположить в следующем порядке по степени возрастания их стойкости к горячей коррозии: IN-738 < IN-657 < IN-939, IN-597.

Сложности проведения таких экспериментов обычно связаны с необходимостью удержания образца под толстым слоем расплава. Кроме того, в каждом конкретном случае состав расплава может быть разным. И, наконец, такие эксперименты не позволяют определять различие в поведении разных сплавов при таких значениях потенциала, когда сколь-нибудь значительное разъедание материала отсутствует.

12.2. Кинетика деградации материала при горячей коррозии

Одна из проблем, возникающая при изучении процесса горячей коррозии металлов и сплавов, связана с изменением механизма деградации материала в процессе его коррозионного разъедания. Определение временной зависимости развития горячей коррозии показывает (рис. 12.3), что существуют две явно выраженные стадии коррозионного разъедания материала: начальная стадия, на которой разъедание незначи-

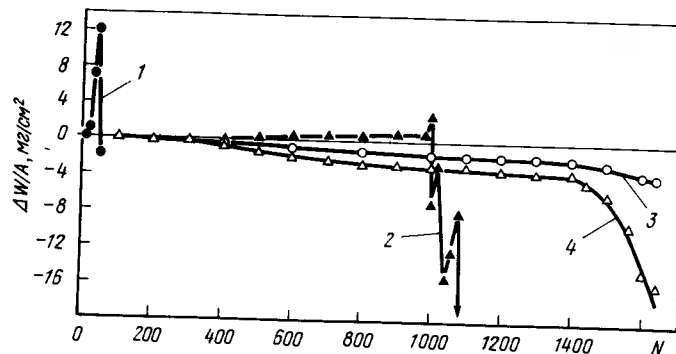


Рис.12.3. Сплавы Ni-15Cr-6Al-0,1Y (1), Ni-17Cr-11Al-0,5Y (2), Co-17Cr-12Al-0,5Y (3) и Co-25Cr-6Al-0,5Y (4), полученные осаждением из паровой фазы. Изменение массы ($\Delta W/A$) в результате циклической (1-4 циклы) горячей коррозии при 900 °C под слоем (около 1 мг/см²) Na₂SO₄ в воздушной атмосфере; слой Na₂SO₄ наносили каждые 20 ч. Сильное коррозионное воздействие наблюдалось каждый раз при увеличении или уменьшении массы

тельно, и следующая за ней вторая стадия, характеризующаяся резким усилением разъедания. Металлографический анализ образцов показывает, что в зависимости от времени испытания микроструктура материала с усилением степени его разъедания заметно меняется. На начальной стадии горячей коррозии она мало отличается от структуры, характерной для образцов, корродировавших без модифицирующего слоя соли, однако затем, по мере увеличения скорости разъедания, различия между ними становятся все более значительными. Такая тенденция развиваться в две стадии, а именно, начальной стадии инициирования и последующей стадии развития, является общей характерной особенностью процесса горячей коррозии. Коррозионная стойкость сплавов обеспечивается за счет образования на их поверхности защитного слоя из продуктов некоторых химических реакций и, следовательно, экспериментально наблюдаемая кинетика деградации материала связана с заменой более стойкого защитного слоя из продуктов реакции, протекающей в первую очередь, на менее стойкий из продуктов другой реакции, протекающей позднее.

12.3. Начальная стадия горячей коррозии

На начальной стадии горячей коррозии происходит окисление элементов сплава и переход электронов от атомов металлов,

склонных к окислению, к находящимся в осажденном слое атомам элементов, способных к восстановлению. В большинстве случаев на этой стадии процесса происходит восстановление тех же элементов, что при обычной коррозии без модифицирующего осадка. Вследствие этого свойства защитного барьера из продуктов химических реакций, образующегося в это время на поверхности сплава под слоем осадка, обычно не отличаются от свойств такого же барьерного слоя, образующегося при прямом взаимодействии сплава с газовой средой. Однако по мере развития процесса горячей коррозии начинают проявляться некоторые особенности, свидетельствующие о влиянии осажденного модифицирующего слоя соли на процесс коррозии. Так, например, в ряде случаев горячая коррозия сопровождается заметным увеличением числа частиц сульфидов, выделяющихся на поверхности сплава под барьерным слоем из продуктов химических реакций (рис.12.4). В других случаях происходит точечное протравливание барьерного слоя и проникновение через него расплава осажденной соли. Так или иначе, в конце концов защитные свойства барьерного слоя, образующегося за счет селективного окисления сплава, резко снижаются и процесс горячей коррозии переходит в стадию развития.

Двустадийность процесса деградации материала при горячей коррозии не всегда проявляется достаточно отчетливо, и время, в течение которого стабильность защитного барьера из продуктов химических реакций еще сохраняется под слоем осажденной соли, зависит от очень многих факторов. Обычно обе стадии хорошо выявляются в тех случаях, когда для образования продуктов химического взаимодействия сплава с осажденной солью, не обладающих защитными свойствами, требуется некоторое время. Для этого необходимо, чтобы произошло либо обеднение сплава определенными элементами, что вызывает изменение характера его химического взаимодействия с осажденной солью и образование других, по сравнению с начальным периодом взаимодействия, продуктов реакций, либо такое изменение состава осажденного осадка, которое делает невозможным постоянное возобновление защитного барьерного слоя. Возможны также случаи, когда начальная стадия горячей коррозии полностью отсутствует и процесс деградации переходит в стадию развития сразу же, как только расплавленный осадок вступает

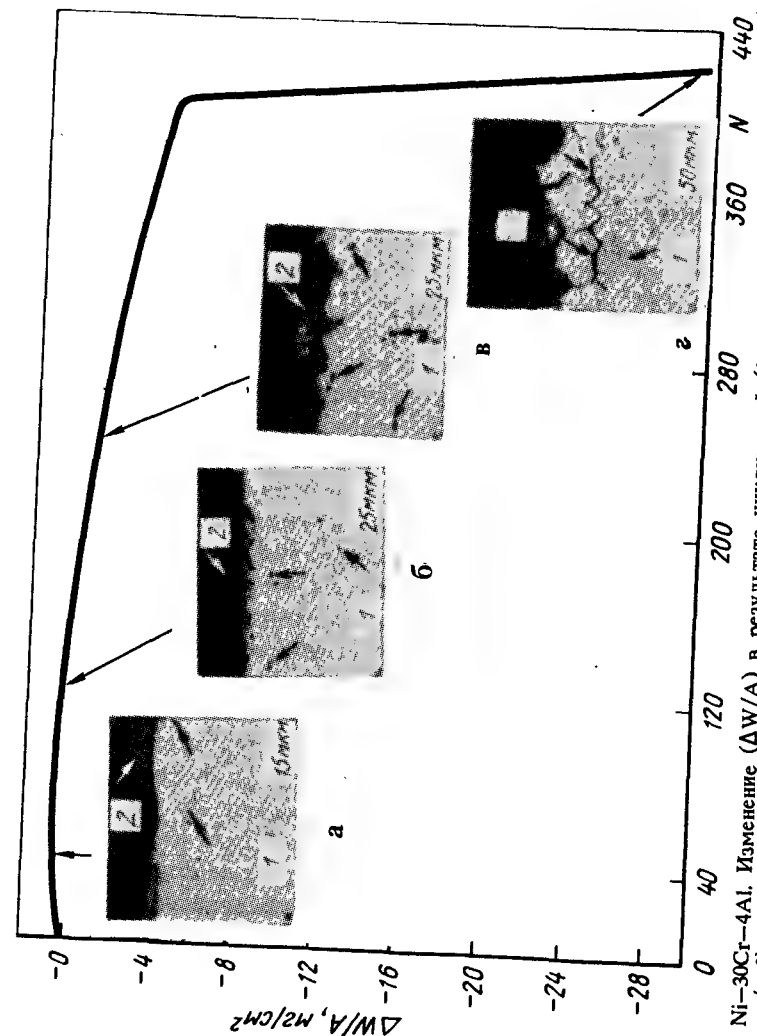
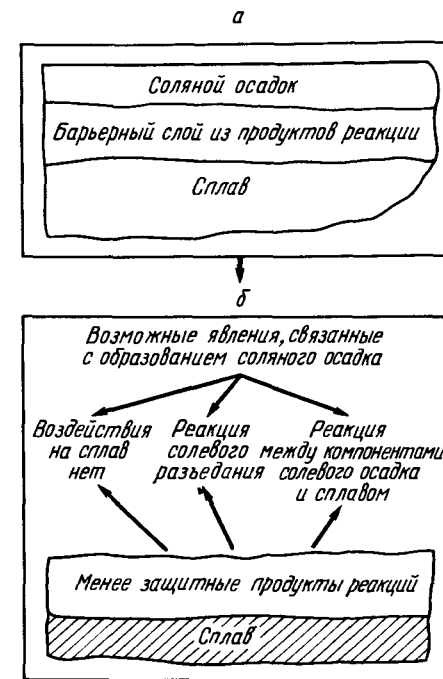


Рис.12.4. Сплав Ni-30Cr-4Al. Изменение $\Delta W/A$ в результате циклической (1-ч циклы) горячей коррозии при 900°C под слоем (около 1 мг/см²) Na₂SO₄ в воздушной атмосфере; слой Na₂SO₄ наносили каждые 5 ч. Количество сульфидных частиц (показаны черными стрелками) возрастает, пока окисление сульфидных фаз не приведет к существенному изменению скорости коррозионного воздействия: а — через 40 ч; б — через 120 ч; в — через 240 ч; 1 — через 420 ч; 2 — сплав; 3 — окалина

в контакт со сплавом при повышенных температурах. На рис.12.5 представлены наиболее существенные факторы, влияющие на начальную стадию деградации материала при горячей коррозии и определяющие характеристики последующего ее развития. Их следует учитывать при определении возможных условий работы сплавов. Примеры влияния некоторых из этих факторов на горячую коррозию сплавов будут приведены ниже.

Рис.12.5. Последовательность событий горячей коррозии. Схематическая диаграмма для выяснения факторов, определяющих время, за которое совершается переход от стадии зарождения горячей коррозии (а) к стадии ее распространения (б), а также для иллюстрации двух основных видов нарушения защитной окалины.

Важные факторы для стадии а: химический состав сплава, условия его изготовления, химический состав и скорость газового потока, химический состав соли, скорость роста соляного осадка, состояние соляного осадка, температура, характер циклического изменения температуры, эрозия, геометрия образца



Влияние состава сплава

До сих пор неизвестны сплавы, которые были бы невосприимчивы к горячей коррозии, хотя и разработаны такие материалы, для которых длительность периода до начала стадии развития горячей коррозии очень велика. При обсуждении влияния конкретных химических элементов на стойкость сплавов в условиях горячей коррозии следует учитывать возможность действия различных механизмов коррозии на стадии развития. С этой точки зрения достаточно указать,

что состав сплава может быть самым важным фактором из всех, определяющих длительность начальной стадии разъедания материала, что и показано на рис.12.3, где время до начала стадии развития горячей коррозии Ni—Cr или Co—Cr сплавов с осажденным на них слоем Na_2SO_4 на воздухе растет с увеличением содержания алюминия от 6 до 11%. Из этих же данных следует, что при данных условиях испытания для инициации разъедания Co—Cr—Al сплавов требуется более длительное время, чем Ni—Cr—Al сплавов. При обсуждении стойкости конкретных сплавов к разъеданию при горячей коррозии важно точно указывать условия, в которых оно происходит, так как один и тот же сплав может вести себя совершенно по-разному при изменении внешних условий. Например, время до перехода от начальной стадии горячей коррозии к стадии развития в Co—Cr—Al сплавах может значительно уменьшаться при введении SO_3 в газовую среду при 650–750 °C (рис.12.6).

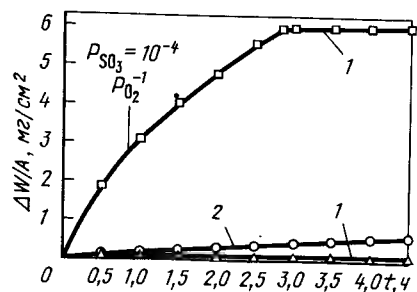


Рис.12.6. Сплав IN-792 с покрытием CoCrAlY. Временная зависимость изменений массы в процессе изотермической горячей коррозии при 700 °C в присутствии поверхностного осадка из Na_2SO_4 (около 1 мг/см²). В одном из экспериментов использована смесь Na_2SO_4 —40% (мол.) MgSO_4 , чтобы при температуре испытания осадок находился в сжиженном состоянии. Испытания проведены в проточном кислороде, за исключением одного

эксперимента, при котором использованы газовая смесь SO_2 — O_2 и Pt катализатор, чтобы в течение первых 2,9 ч выдержки обеспечить давление SO_3 в 10^{-4} атм:

1 — чистый; 2 — сжиженный осадок

Влияние температуры

Зависимость процесса горячей коррозии материала от температуры обусловлена влиянием очень многих факторов. Так, длительность начальной стадии коррозионного разъедания с повышением температуры снижается. Возможны, однако, и такие случаи, когда коррозионное разъедание с повышением температуры снижается. Обычным приемом при проведении стендовых испытаний материала является введение в камеру контролируемого количества соли, которая затем осаждается

на испытываемых образцах. При постоянной скорости введения соли с ростом температуры скорость ее осаждения, а следовательно, и количество осажденной на образцах соли, уменьшается, что приводит к более слабому разъеданию материалов при более высоких температурах. Влияние температуры может быть исключительно важным и вследствие возможной смены контролирующего механизма коррозионной деградации материала при изменении температуры, причем разные механизмы могут иметь существенно отличающиеся времена инициации стадии развития горячей коррозии. Таким образом, влияние температуры на константу скорости процесса может проявляться не только вследствие изменения кинетики протекающих химических реакций, но и за счет стимуляции совершенно новых механизмов взаимодействия.

Влияние состава газовой среды

Изменения в составе газовой фазы могут оказывать существенное влияние на длительность начальной стадий коррозионного разъедания, скорость разъедания и особенно на последующую стадию развития горячей коррозии. На рис.12.6 представлены сравнительные данные по изменению массы образцов при окислении сплава CoCrAlY, применяемого в качестве покрытия, с осажденным слоем Na_2SO_4 в зависимости от времени выдержки в кислороде или кислородосодержащей среде SO_3 при давлении 10^{-4} атм. По результатам измерения увеличения массы можно сделать вывод, что коррозионное разъедание в газовой среде, содержащей SO_3 , происходит сразу же после начала воздействия, тогда как при испытаниях в чистом кислороде оно практически отсутствует даже после двадцатичасовой выдержки. Влияние SO_3 в данном случае проявляется двояким образом. Хотя сернистый натрий остается в твердом состоянии при нагреве до 700 °C, но при окислении сплава CoCrAl в среде SO_3 при такой температуре происходит образование жидкого раствора Na_2SO_4 — CoSO_4 . Как известно, горячая коррозия легче протекает в присутствии жидкой фазы. С другой стороны, само присутствие триоксида серы также влияет на скорость коррозионного разъедания на стадии развития. Например, разъедание в чистом кислороде протекает гораздо слабее, чем в газовой смеси кислорода с SO_3 , даже в случае использования такого модифицирующего осадка как Na_2SO_4 — MgSO_4 , кото-

рый при 700 °C в среде кислорода является жидкостью (см. рис. 12.6).

Влияние состава соли и скорости осаждения

От химического состава нанесенного на поверхность сплава слоя соли и скорости его осаждения зависят не только время до начала коррозионного разъедания, но и механизм разъедания на последующей стадии развития коррозии. На рис. 12.7 представлены сравнительные микрофотографии структуры деградировавшего материала покрытия после горячей коррозии под слоем Na_2SO_4 с разным содержанием NaCl . Как видно, деградация материала усиливается с увеличением концентрации NaCl в осажденном слое. Далее будет показано, что присутствие NaCl в осажденном слое вызывает изме-

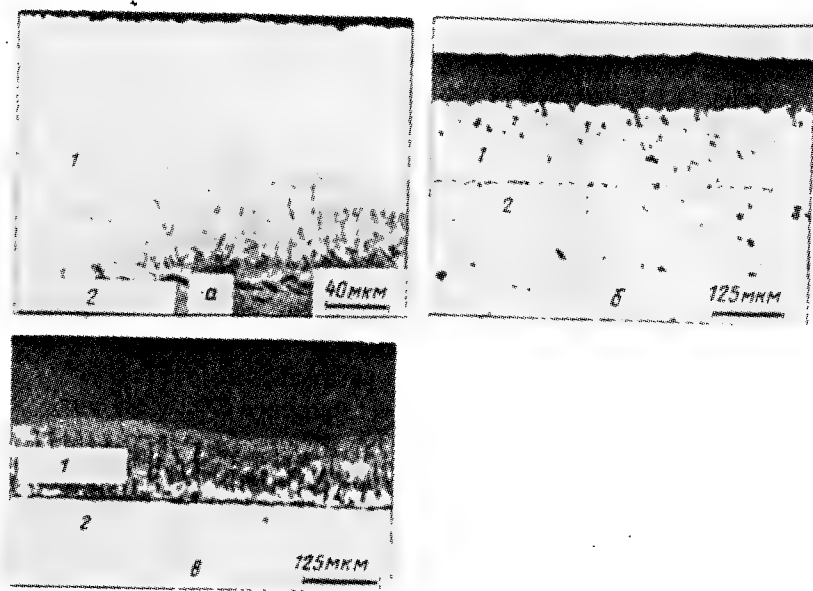


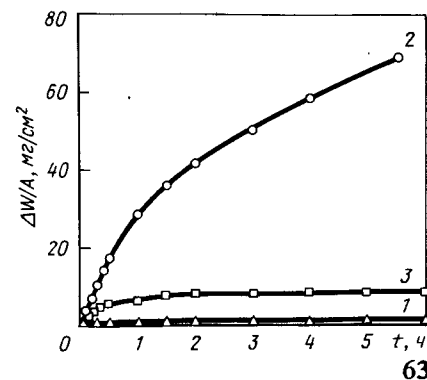
Рис. 12.7. Сплав IN-792 с покрытием CoCrAlY . Микрофотографии, позволяющие сравнить степень деградации покрытия в результате выдержки на воздухе при 899 °C и наличии осадка Na_2SO_4 , содержащего различные количества NaCl : а — выдержка 500 ч, осадок Na_2SO_4 ; б — выдержка 500 ч, осадок $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 5\%$ (по массе) NaCl ; в — выдержка 40 ч, осадок $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 5\%$ (по массе) NaCl ; 1 — покрытие; 2 — подложка

нение механизма коррозионного разъедания материала по сравнению со случаем горячей коррозии под слоем чистого Na_2SO_4 . Можно привести и другие примеры влияния состава осажденного слоя на характер разъедания материала при горячей коррозии [1].

Разъедание материала при горячей коррозии происходит вследствие изменения типа химических реакций, протекающих между сплавом и окружающей газовой средой, под влиянием осажденного на поверхности этого сплава слоя соли. Характер изменения типа реакций в каждом конкретном случае во многом зависит от состояния осажденного слоя. Как правило, наиболее эффективным в смысле стимуляции коррозионного разъедания является жидкий осажденный слой (см. рис. 12.6), хотя это вовсе и не обязательно для проявления разъедания при горячей коррозии. Даже твердые осажденные слои с очень высокой плотностью могут вызывать заметные изменения химических потенциалов реагирующих веществ на границе раздела между сплавом и осажденным слоем по сравнению с их значениями в объеме газа [17] и, следовательно, стимулировать проявление вполне определенных механизмов коррозионного разъедания сплава.

Количество соли, осажденной на поверхности сплава, очень сильно влияет на длительность начальной стадии горячей коррозии, скорость коррозии и механизмы коррозионного разъедания. Влияние это проявляется двояко. Во-первых, так как все известные механизмы деградации материала при горячей коррозии не являются самоподдерживающимися, то в процессе коррозии соль из осажденного слоя расходуется и, следовательно, чем больше этой соли, тем

Рис. 12.8. Сплав Ni-8Cr-6Al . Временная зависимость изменений массы $\Delta W/A$ образцов в результате изотермической коррозии в спокойной воздушной атмосфере при 1000 °C и различных количествах Na_2SO_4 . Степень деградации возрастает с увеличением количества осадка Na_2SO_4 : 1 — осадок 0,5 мг/см²; 2 — при погружении в тигель с 1 г Na_2SO_4 ; 3 — осадок 5 мг/см²



сильнее будет коррозионное разъедание (рис.12.8). Во-вторых, для некоторых механизмов разъедания требуется, чтобы соль в осадочном слое имела строго определенный состав. Такой состав формируется на границе раздела осадка со сплавом за счет их взаимодействия. От толщины осадочного слоя в этом случае зависит время формирования состава осадка, необходимого для начала коррозионного разъедания. Если для разъедания материала требуется поддержание концентрационного градиента какого-либо компонента из газовой фазы через осадочный слой соли, то при более толстых слоях соли стадия развития коррозии наступает скорее, чем при тонких¹. С другой стороны, если разъедание происходит в результате накопления в осадке компонентов сплава, то более быстрый переход к стадии развития будет наблюдаться при более тонких осадочных слоях соли.

Влияние других важных факторов

Рассмотренные выше параметры, такие как состав сплава, температура, состав газовой фазы и осадочного слоя, оказывают, вероятно, наиболее сильное влияние на длительность начальной стадии разъедания и механизм последующей стадии развития горячей коррозии. Существуют, однако, и другие факторы, существенно влияющие на процесс горячей коррозии. Важное значение имеют те из них, которые вызывают повреждение защитной оксидной окалины, например термощиклирование или эрозия. Аналогичным образом на растрескивание и скалывание окалины влияет геометрия образца. Важным параметром является также и скорость газа в окружающем образец объеме. Влияние скорости газа особенно следует учитывать в случаях, когда в процессе горячей коррозии важную роль играют летучие компоненты. Например, накопление MoO_3 в слое Na_2SO_4 на сплаве $\text{Ni}-8\text{Cr}-6\text{Al}-6\text{Mo}$ вызывает очень сильное коррозионное разъедание сплава. Оно протекает гораздо быстрее в статической воздушной среде, чем в потоке кислорода, так как при статическом эксперименте потери MoO_3 из Na_2SO_4 в газовую среду меньше. Эффекты, связанные с влиянием скорости газа, могут

¹Это связано с трудностями получения на границе раздела нужного состава соли, связанными с необходимостью обеспечить большие градиенты концентраций на малом сечении тонкого осадочного слоя. *Прим. перев.*

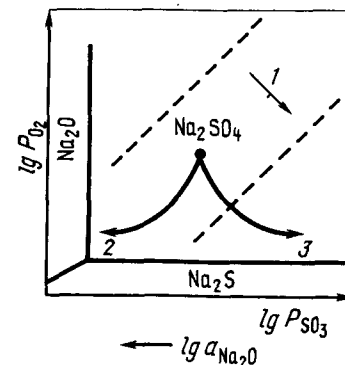
особенно сильно проявляться в экспериментах, проводимых с помощью испытательных стендов, где скорость газового потока может превышать 300 м/с. Коррозионное разъедание часто обусловлено наличием композиционных неомогенностей в сплавах. Так как литые сплавы, как правило, менее однородны по составу, чем прошедшие дальнейшую обработку или полученные методами консолидации порошков, то на характеристики горячей коррозии сплавов могут влиять и условия их приготовления [18].

12.4. Механизмы развития горячей коррозии

В тех случаях, когда на поверхности сплава при повышенных температурах образуется осадочный слой соли, для того, чтобы произошла реакция между компонентами газовой среды и сплава необходима диффузия реагентов из газовой среды или компонентов сплава через этот осадочный слой по направлению к поверхности сплава или границе раздела между осадочным слоем и газом соответственно. Во многих случаях диффузия протекает достаточно медленно и вызывает такие изменения в составе осадочного слоя, которые могут существенно повлиять на большинство процессов, протекающих при горячей коррозии.

Большую помощь в описании эффектов, связанных с изменением состава осадочного слоя, могут оказать диаграммы термодинамического равновесия [19]. Часто основным компонентом осадочного слоя, вызывающим горячую коррозию, является сернокислый натрий. Этот случай мы и рассмотрим при дальнейшем обсуждении проблемы. На рис.12.9 пред-

Рис.12.9. Диаграмма термодинамической стабильности системы $\text{Na}-\text{O}-\text{S}$, показывающая, как может измениться химический состав осадка Na_2SO_4 в результате его реакции со сплавом-подложкой: 1 — рост P_{S_2} ; 2 — основная среда; 3 — кислая среда



тавлена диаграмма равновесия в системе натрий–кислород–сера, иллюстрирующая возможность существования соединений различного состава в жидком слое Na_2SO_4 на поверхности сплава. Эдесь следует отметить три основных эффекта. Во-первых, возможны такие изменения состава, при которых активность серы будет выше, чем в газовой фазе, из которой происходит конденсация Na_2SO_4 . Во-вторых, может повыситься основность осадка, что означает возрастание концентрации оксидных ионов или активности Na_2O . И, наконец, возможно снижение концентрации оксидных ионов, что означает повышение кислотности осадка.

Можно попытаться также использовать диаграммы термодинамического равновесия для определения стабильности разных оксидов, образующихся на поверхности сплавов под слоем осажденной соли Na_2SO_4 . Типичный пример такой диаграммы, с помощью которой можно провести сравнение стабильности разных фаз с алюминием, хромом и никелем в Na_2SO_4 , представлен на рис. 12.10. Эти же диаграммы вместе с микроструктурным анализом могут быть полезны при определении механизмов горячей коррозии (рис. 12.11). В области диаг-

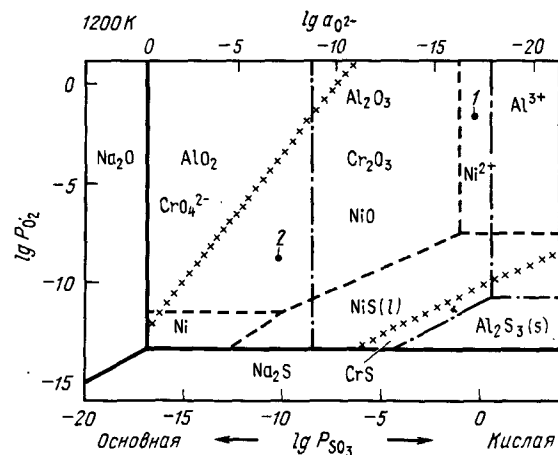


Рис. 12.10. Диаграмма термодинамической стабильности, иллюстрирующая фазы, в которых Ni (---), Al (-·-·-) и Cr (×××) могут присутствовать в слое Na_2SO_4 на поверхности сплава системы Ni-Cr-Al. Границы раздела фаз Na_2O и Na_2S показаны сплошными прямыми линиями. В зоне составов 1 слой $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{NiO}$ будет растворяться, повышая "основность" Na_2SO_4 , тогда как Al_2O_3 не будет реагировать с расплавом. В зоне же 2 будет растворяться Al_2O_3 , повышая "кислотность" расплава, а Cr_2O_3 в реакции не участвует

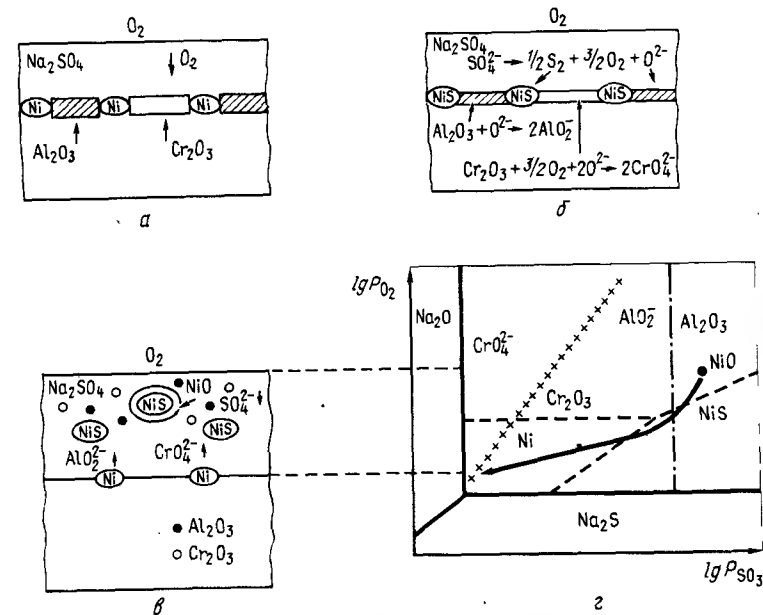


рис. 12.11. Схематические диаграммы, иллюстрирующие горячую коррозию сплава Ni-8Cr-6Al при его взаимодействии с Na_2SO_4 и воздушной среде: а — обеднение Na_2SO_4 по кислороду; б — образование сульфидов, приводящее к появлению оксидных ионов, которые вступают в реакцию с Al_2O_3 и Cr_2O_3 ; в — диаграмма стабильности фаз; г — диаграмма для объяснения стабильности фаз, представленной на диаграмме Б; д — микроструктурные особенности быстрого коррозионного воздействия при образовании основных шлаков (после 2-мин выдержки на воздухе при 1000 °C и осадка Na_2SO_4 5 мг/см²)

раммы, где оксиды стабильны, возможно растворение некоторого количества оксидов. Рапп [13, 20–22] и Стерн [23] определили кривые растворимости многих оксидов в Na_2SO_4 в зависимости от давления SO_3 . Некоторые типичные кривые показаны на рис.12.12. Следует заметить, что они, как правило, представляют собой кривые с минимумом, разделяющим области повышенной растворимости.

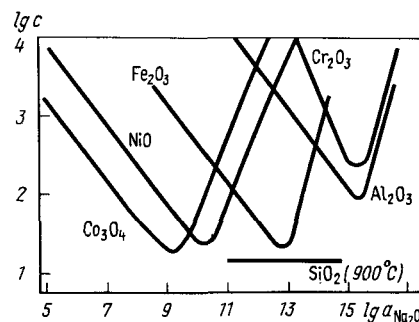


Рис.12.12. Результаты измерения растворимости оксидов с в расплаве Na_2SO_4 при 927°C и 1 атм O_2 (молярное содержание металлических ионов на 10^6 моль Na_2SO_4) [22]

Механизм развития горячей коррозии зависит, в первую очередь, от особенностей химического взаимодействия между расплавом осажденной соли и данным сплавом. В частности, именно присутствие соли является причиной появления на поверхности сплава продуктов такого взаимодействия, не обладающих защитными свойствами. Химические реакции могут быть вызваны изменением растворимости одних фаз в областях стабильности оксидов или образованием других фаз вне этих областей. При обсуждении возможных механизмов развития горячей коррозии удобно разделить их на две группы. В первую можно включить все механизмы, имеющие ту общую особенность, что образование продуктов химических реакций, не обладающих защитными свойствами, происходит в них вследствие некоторого "флюсования" сплава расплавом соли. Другая группа механизмов отличается тем, что в процессах образования продуктов химических реакций, не обладающих защитными свойствами, главную роль играют некоторые компоненты, входящие в состав осажденной соли (например, S или Cl). Иногда влияние осажденного слоя на реакции в системе сплав-газ может быть и незначительным. В таких случаях осадок на поверхности сплавов часто формируется в виде пористой твердой фазы. Механизм развития

горячей коррозии при этом определяется типом реакций между сплавом и газовой фазой.

Реакции "флюсования" солью

Процессы, приводящие к потере барьерными слоями из продуктов химических реакций своих защитных свойств вследствие образования частиц, растворимых в жидкой осажденной соли, получили название реакций флюсования. Таких процессов может быть множество, но из всех возможных причин разрушения защитных барьерных слоев на поверхности сплавов следует особо отметить один важный механизм, который зависит от экспериментальных условий, таких как состав сплава и газовой фазы, температура и характеристики осадка.

О кислотности или основности расплава сульфатного осадка можно судить по следующей реакции:

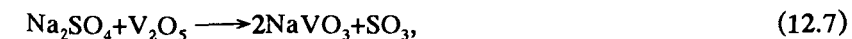


с условием равновесия

$$K = P_{\text{SO}_3} \alpha_{\text{O}^{2-}} \quad (12.6)$$

Уравнение (12.6) позволяет установить соотношение между давлением SO_3 и активностью оксидных ионов на рис.12.9 и 12.10. Величина K определяется стандартными свободными энергиями образования Na_2SO_4 , SO_3 и Na_2O . Здесь $\alpha_{\text{O}^{2-}}$ — активность оксидных ионов в расплаве, равная

активности Na_2O в этих расплавах. Аналогичные выражения можно написать и для расплавов других солей, таких, например, как карбонаты, гидроксиды, нитраты и т.д. Кислотность сульфатов определяется давлением SO_3 и увеличивается с его повышением. Нужная кислотность расплава достигается как изменением давления SO_3 в газовой фазе, так и другими способами, например, введением в систему примесей, влияющих на кислотность. Примером может служить ванадий, входящий как легирующий элемент в состав сплава или как загрязняющая примесь — в состав топлива. Оксид ванадия вступает в реакцию с Na_2SO_4 :



приводящую к изменению кислотности расплава. В сплавах, содержащих молибден и вольфрам, при окислении этих элементов в результате коррозии происходят аналогичные явления.

Основное флюсование. Исходная концепция основного флюсования была предложена Бомштейном и ДеКрессенте [24–26]. Позднее Гебель и Петтит [9] провели термодинамическое описание такой реакции применительно к случаю горячей коррозии никеля. Важной особенностью процесса является то, что удаление кислорода и серы из осажденной соли Na_2SO_4 при ее химическом взаимодействии со сплавом приводит к образованию в ней оксидных ионов (см. рис. 12.9 и 12.11). Они могут вступать в реакцию с оксидами металлов (MeO), которые в обычных условиях образуют на поверхности сплавов защитную пленку окалины



и приводить к нарушению их защитных свойств. В зависимости от условий, существующих в расплаве, возможно повторное выпадение выделений оксидов.

Процесс основного флюсования характеризуется целым рядом специфических особенностей. Так, процесс удаления серы из Na_2SO_4 , необходимый для образования оксидных ионов, обычно сопровождается осаждением на поверхности сплава сульфидов. Кроме того, степень разъедания материала зависит от концентрации оксидных ионов в расплаве и, следовательно, для обеспечения непрерывности процесса разъедания требуется постоянная подпитка осажденного слоя свежими порциями расплава Na_2SO_4 . Другими словами, процесс горячей коррозии с основным флюсованием во многих случаях является несамодерживающимся (см. рис. 12.8). И, наконец, он встречается, как правило, лишь в области высоких температур (выше $\approx 900^\circ\text{C}$), так как при низких температурах процессы образования оксидных ионов протекают очень медленно. Вполне возможно также, что такая коррозия играет важную роль лишь в бескислотных газовых средах, не содержащих компонент типа SO_3 , хотя, если верна концепция Раппа и Гото [27], основное флюсование может происходить и в таких газах.

Рапп и Гото [27] предположили, что оксидная окалина на поверхности сплава теряет свои защитные свойства лишь в

случае, когда по сечению расплава осадка существуют отрицательные градиенты растворимости оксидов, так как только в таких условиях возможно непрерывное растворение и одновременное выпадение оксидов из расплава. Такой процесс протекает, например, при горячей коррозии никеля при 1000°C на воздухе. Растворимость оксида никеля NiO по сечению слоя расплава соли меняется таким образом, что на границе раздела оксида с солью происходит его растворение в виде NiO_2^- , а на границе соли с газом — выпадение в виде пористого NiO . Механизм Раппа–Гото, подходящий как для основного, так и кислого флюсования, не требует, чтобы источники или стоки для оксидных ионов обладали какими-либо особыми свойствами. Это весьма важное условие означает, что коррозионное разъедание может происходить и без постоянной дополнительной подпитки слоя осажденной соли. Шорес [28] провел справедливость критерия Раппа–Гото в разных условиях и показал, что самоподдерживающаяся реакция флюсования возможна далеко не во всех случаях. Например, при горячей коррозии никеля под слоем Na_2SO_4 на воздухе при 1000°C расплав осадка на границе раздела с газовой фазой постепенно становится все более основным и, в конце концов, разъедание прекращается [9] и не возобновляется до тех пор, пока не будет осаждено дополнительное количество Na_2SO_4 . Следует, однако, заметить, что для коррозионно-стойких сплавов более желательно, чтобы процесс горячей коррозии в них не был самоподдерживающимся, что позволяет избегать слишком сильной коррозионной деградации таких материалов. В условиях реальной работы деградация любых металлических систем происходит и без расплавленного осадка. Периодическое же осаждение в модифицирующий слой свежих порций соли, стимулирующее коррозионное разъедание материала в случае, когда процесс не является самоподдерживающимся, даже при очень малых скоростях осаждения будет ускорять формирование на поверхности сплава нестойких слоев из продуктов химического взаимодействия осадка со сплавом взамен защитных барьерных слоев.

Кислое флюсование. Кислое флюсование [29, 30] представляет собой процесс формирования на поверхности сплава оксидного слоя окалины, не обладающего защитными свойствами, который протекает вследствие передачи оксидных

ионов из оксидов, образующихся на поверхности этого сплава без осадка, в расплав осажденной соли:



Расплав может становиться кислым, как минимум, по двум причинам. Во-первых, из-за присутствия в газовой фазе компонентов, повышающих кислотность расплава. И, во-вторых, из-за наличия в самом сплаве оксидов составляющих его элементов. В зависимости от этого различают газофазное или твердофазное кислое флюсование соответственно.

Газофазное кислое флюсование. При газофазном кислом флюсовании компонента, вызывающая повышение кислотности расплава, попадает в жидкий осадок из газа. Примером могут служить пары SO_3 и V_2O_5 . Как только они попадают в жидкий осадок, начинают идти реакции:



Газофазное кислое флюсование имеет некоторые характерные особенности. Во-первых, чаще всего оно наблюдается, по крайней мере, при стимулированном SO_3 разъедании, в температурном интервале 650–800 °С, из-за чего получило название "низкотемпературного" или горячей коррозии II рода. Такие невысокие температуры нужны для образования сульфатов типа CoSO_4 , NiSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (не обязательно с единичной активностью), которое при более высоких температурах требует повышения давления SO_3 , в то время, как во многих газовых средах, образующихся при сжигании топлива, повышение температуры часто приводит к падению давления SO_3 . Во-вторых, горячая коррозия, связанная с газофазным взаимодействием, сопровождается вполне определенными изменениями микроструктуры материала, которые зависят от состава сплава и агрессивной среды. Типичные примеры деградации структуры CoCrAlY сплава представлены на микрофотографиях на рис. 12.1, з и 12.13. Из фотографий видно, что перед коррозионным фронтом практически нет областей обедненного сплава (рис. 12.13), а сера если и обнаруживается среди продуктов коррозии, то лишь вблизи границы раздела между сплавом и продуктом коррозии и всегда в связанном с кислородом виде. При добавлении в

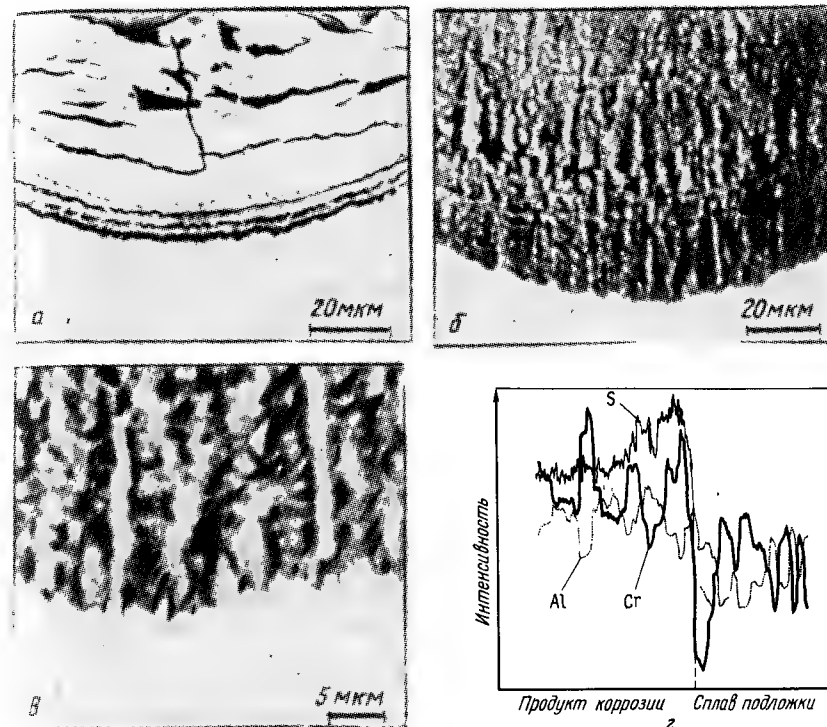


Рис. 12.13. Микроструктурные особенности сплава CoCrAlY , возникшие в процессе 15,3-ч выдержки при 704 °С и осадке Na_2SO_4 2,5 мг/см² в атмосфере кислорода с примесью (7×10^{-4} атм) SO_3 : а — следы перемещения коррозионного фронта; б, в — вид α Co-фазы в сплаве; г — результаты микрорентгеноспектрального анализа продуктов коррозии

состав сплав никеля сера легко обнаруживается на микрофотографиях структуры в виде отдельных сульфидных фаз.

Для объяснения стимулированной газофазным взаимодействием горячей коррозии были предложены три модели. В первой из них [31–34] образование на поверхности сплава не обладающих защитным действием оксидов типа Al_2O_3 и Cr_2O_3 объясняется быстрым удалением кобальта и никеля из поверхностных слоев сплава в осажденный расплав соли. Это приводит к нарушению сплошности растущих оксидных Al_2O_3 и Cr_2O_3 пленок. Обеднение же сплава кобальтом и никелем происходит из-за растворения их оксидов в кислом расплаве, хотя у поверхности осадка эти оксиды сохраняют свою стабильность. В другой модели [35] предполагается, что

давление кислорода над поверхностью сплава под слоем осадка слишком мало для образования оксидов кобальта или никеля. Более того, это давление мало настолько, что происходит образование значительной концентрации ионов SO_3^{2-} :



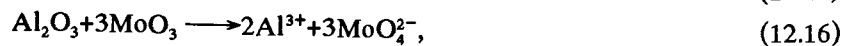
Считается, что оксид алюминия Al_2O_3 нестабилен в таких расплавах, так как на границе раздела сплав-расплав преимущественно протекает реакция:



Образование не обеспечивающих защиту частиц оксидов происходит в удаленных от поверхности сплава областях расплава, где давление кислорода выше. Эта модель, однако, уязвима, так как совсем не очевидно, что при низком давлении SO_3 , которое требуется для предотвращения образования оксидов кобальта и никеля, осадок будет жидким. С другой стороны, анализ микроструктуры после коррозии показывает, что в областях сплава на границе раздела с продуктами коррозии оксидов кобальта и никеля нет (рис. 12.13, в).

Третья модель [36–38] предполагает образование на границе между сплавом и продуктами коррозии сульфидов, в результате окисления которых формируются незащищающие оксидные фазы. Типичный пример такой структуры показан на рис. 12.4. Нет никаких сомнений, что в сплавах с высоким содержанием никеля реализуется именно этот механизм. В то же время он невозможен в сплавах кобальт–хром–алюминий. Важно определить применимость всех этих моделей в зависимости от состава сплавов и условий проведения низкотемпературных испытаний на горячую коррозию.

Твердофазное кислое флюсование. При твердофазном кислое флюсовании повышение кислотности расплава вызывается попаданием в него оксидов таких элементов как молибден [29, 39], вольфрам [30] или ванадий [30]. Типичными реакциями при этом будут:



где Al_2O_3 растворяется в областях расплава с высокой активностью MoO_3 и выделяется там, где она мала, например, вблизи поверхности расплава, откуда MoO_3 уходит в газовую фазу. При кислое флюсовании сам осадок может стать кислым, как, например, в случае осадка Na_2SO_4 с повышенным содержанием Na_2MoO_4 ; Na_2SO_4 может полностью перейти в Na_2MoO_4 с увеличением количества MoO_3 в Na_2MoO_4 [39]. При твердофазном кислое флюсовании обычные защитные оксиды могут уничтожаться путем их необратимого или обратимого, с последующим выпадением в осадок уже в виде незащищающих оксидов, растворения в расплаве. Мисра [40] исследовал коррозию никелевых суперсплавов с молибденом под слоем Na_2SO_4 при 950 °C и пришел к выводу, что твердофазное кислое флюсование в этом случае протекает по механизму, близкому к предложенному Лутра [31–34], согласно которому в кислое расплаве происходит образование ионов Ni^{2+} и выделение NiO на границе раздела расплава с газом. Формирование сплошных пленок Al_2O_3 и Cr_2O_3 на поверхности сплава в этом случае невозможно из-за обеднения сплава никелем.

Как и для многих других процессов развития коррозии в настоящее время еще невозможно сделать окончательное заключение о механизме твердофазного флюсования. Наиболее существенной особенностью твердофазного кислого флюсования является его самоподдерживающийся характер, что делает возможным полное разрушение сплава даже после однократного осаждения жидкого осадка. Такой эффект часто наблюдается в конструкционных сплавах, упрочнение твердого раствора в которых вызывается элементами, оксиды которых могут повышать кислотность расплава. Твердофазное кислое флюсование обычно происходит при высоких температурах, что связано с необходимостью интенсивного окисления тугоплавких металлов для получения сколь-нибудь значительного количества оксидов, повышающих кислотность расплава. Нередко до начала твердофазного кислого флюсования протекает другая стадия развития коррозии [41]. Именно на этой первой стадии расплав насыщается оксидами тугоплавких металлов.

Горячая коррозия, стимулированная компонентами осадка

Еще одной важной характеристикой процесса горячей коррозии является понижение активности кислорода над поверх-

хностью сплава под слоем осажженной на ней соли. Это происходит как вследствие наличия в составе сплава элементов, имеющих высокое сродство к кислороду, так и из-за затрудненности доступа кислорода к поверхности сплава, вызванной необходимостью его диффузии через слой осадка (см. рис. 12.9). В результате условия взаимодействия остальных элементов в осадке с элементами сплава становятся более благоприятными. Вообще говоря, на процесс горячей коррозии могут влиять очень многие элементы, входящие в состав осадка. Наиболее сильное влияние оказывают сера и хлор.

Влияние серы. По причинам, рассмотренным ранее (см. рис. 12.4), в сплаве под слоем расплавленного осадка возможно образование значительного количества сульфидных фаз, особенно при повышенных температурах. По мере окисления сульфидов на их месте появляются фазы, не обладающие защитными свойствами. Это наблюдалось еще при первых исследованиях горячей коррозии материалов для газовых турбин [42, 43]. Такая горячая коррозия, происходящая в результате окисления сульфидов, получила название сульфидации. Важно отметить, что сульфидация происходит далеко не всегда. То, что механизм горячей коррозии при сульфидации связан с окислением сульфидов, не вызывает никаких сомнений (рис. 12.14). Из-за изменения давления SO_2 при окислении происходит образование оксидов, не способных

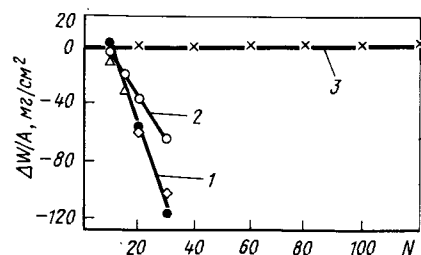


Рис. 12.14. Сплав Ni-25Cr-6Al. Сравнение результатов циклического окисления при 1000 °С (длительность цикла — 1 ч) сплава с поверхностным осадком Na_2SO_4 (1) и сплава, предварительно сульфурованного (2) в газовой смеси H_2S-H_2 . Осадок Na_2SO_4 5 мг/см² наносили первый раз после 5-ч выдержки, затем после 20 ч и затем через каждые 10 ч. Сульфурование проводили по тому же расписанию, что и нанесение Na_2SO_4 ; поглощение серы было при этом эквивалентно таковому в контакте с осадком Na_2SO_4 5 мг/см² (3 — обычное циклическое окисление)

обеспечить защиту поверхности, а частицы этих оксидов находятся в растянутом состоянии [44].

Ранее при исследовании процесса горячей коррозии в качестве газообразного реагента часто использовали кислород. При изучении низкотемпературной горячей коррозии II рода широко применялась газовая смесь O_2+SO_2 . Все эти исследования [37, 38] показали, что механизм сульфидации играет важную роль во всем температурном интервале существования горячей коррозии. При более низких температурах коррозионная деградация материала за счет сульфидации возможна лишь при наличии SO_2 в газовой фазе.

Влияние хлора. Присутствие хлора в осадке может влиять на горячую коррозию сплавов двумя путями. Во-первых, при концентрациях хлора порядка $10^{-4}\%$ (ат.) возрастает склонность существующих на поверхности сплавов оксидных окалин (например, Al_2O_3 и Cr_2O_3) к растрескиванию и скалыванию [45]. Это вызывает быстрый переход к стадии развития коррозионной деградации сплава даже при кратковременном воздействии агрессивной среды.

Во-вторых, установлено, что высокое содержание хлора в осадке вызывает быстрое обеднение сплава алюминием и хромом [10, 35]. Типичные результаты показаны на рис. 12.7, где легко видеть, что с повышением содержания хлора разъедание сплава усиливается. Наличие в осадке хлоридов вызывает развитие пористости или появление каналов в сплавах по мере их обеднения хромом и алюминием и образование на их поверхности совершенно незащищающих сплав оксидов этих элементов. Этот процесс во многом похож на процесс селективного выщелачивания цинка из медно-цинковых сплавов во время децинкования [46].

Бесспорно, что присутствие хлоридов в составе осадка приводит к усилению горячей коррозии материала. Сразу после обнаружения явления низкотемпературной горячей коррозии материалов газовых турбин очень многие исследователи были склонны приписать его влиянию хлоридов, присутствующих в осадке. И хотя это влияние действительно может быть весьма значительным, все-же многочисленные данные свидетельствуют, что низкотемпературная горячая коррозия возможна и без хлоридов. Ее появление скорее связано с относительно высоким давлением SO_3 в газовой фазе и с образованием незащищающих оксидов на поверхности материала

под действием кислого жидкого осадка. Следует, однако, отметить, что значительная часть данных по горячей коррозии II рода получена при стендовых испытаниях или лабораторных испытаниях в трубчатых печах, условия при которых заметно отличаются от реальных условий работы материалов в газовых турбинах [47]. Поэтому заранее влиянием хлоридов пренебрегать не следует. При появлении условий, благоприятствующих проявлению влияния хлоридов, коррозионное разъедание во всем интервале температур от низких, таких как 700 °C до примерно 1000 °C резко усиливается [48].

12.5. Эффекты, связанные с влиянием на горячую коррозию различных химических элементов

Прежде чем обсуждать влияние на горячую коррозию различных химических элементов полезно будет обобщить все известные сведения о механизмах развития горячей коррозии с указанием условий, при которых они становятся доминирующими. На рис.12.15 представлена схематическая диаграмма, показывающая основные механизмы горячей коррозии и их специфические особенности, а на рис.12.16 — области температур и составы газовой среды, при которых они доминируют. Здесь важно подчеркнуть, что при высоких температурах длительность начальной стадии горячей коррозии больше, чем при низких, и это следует учитывать при сравнении скоростей горячей коррозии при разных температурах. Значения скоростей, приводимые для разных механизмов на рис.12.16, измерены уже на стадии развития горячей коррозии. Как видно, коррозионное разъедание при низких температурах сильнее, когда в газовой фазе присутствует SO_3 . Это связано с тем, что если SO_3 отсутствует, осадок часто не становится жидким; таким образом, присутствие SO_3 , способствующее формированию жидкофазного осадка, вызывает гораздо более сильное разъедание при пониженных температурах. Сульфидация возможна во всем температурном интервале, но как и в предыдущем примере, вызываемое ею разъедание при пониженных температурах не столь значительно, если осаждаемый слой конденсируется не как жидкая фаза.

Температурные области доминирования других механизмов были выбраны на основании приведенных ранее в этой главе сведений. Эта схема не учитывает влияние хлорида натрия.

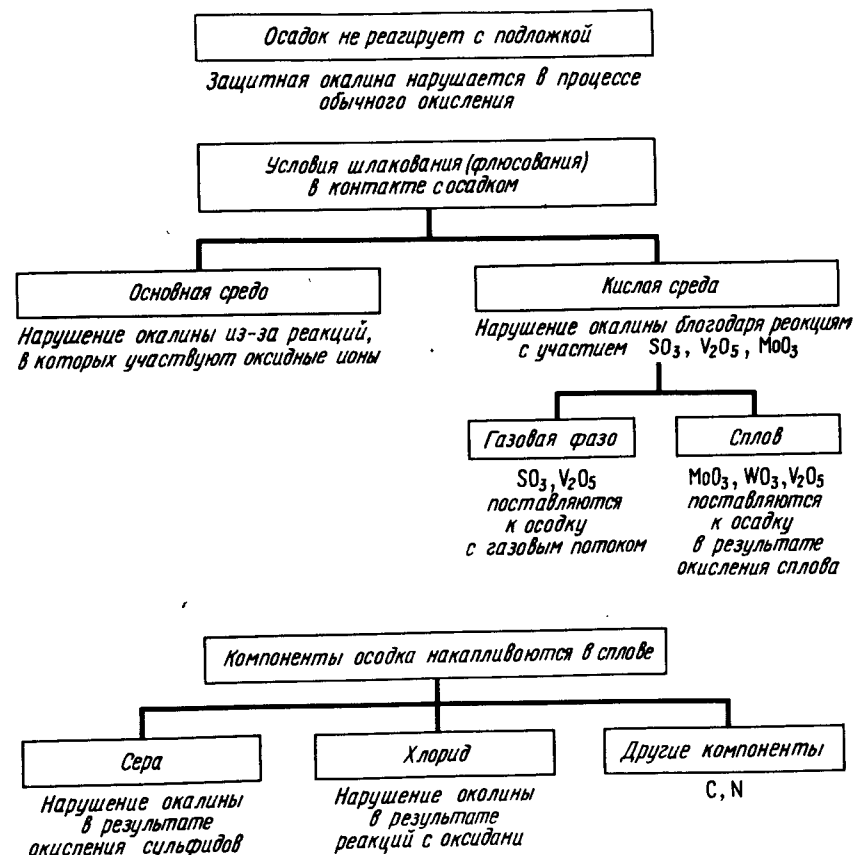
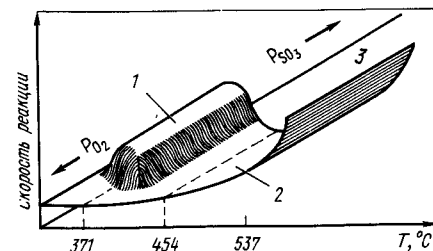


Рис.12.15. Схематическое представление механизмов нарушения защитной окалины у сплавов, проявляющих благодаря избирательному образованию барьерных оксидных слоев повышенное сопротивление высокотемпературному окислению и горячей коррозии

Рис.12.16. Схема, иллюстрирующая температурные диапазоны и составы газовой фазы, в пределах которых приобретают определяющее значение механизмы распространения горячей коррозии: 1 — кислое шлакование посредством реакций с газовой фазой: сульфирование; 2 — кислое шлакование посредством реакций со сплавом; основное шлакование; сульфирование; 3 — смесь O_2-SO_3



При высоких температурах вызываемое хлоридом разъедание эквивалентно действию других механизмов развития коррозии. При пониженных температурах он определенно будет вызывать более сильное разъедание, чем Na_2SO_4 , если только в газовой фазе не будет SO_3 . Если же SO_3 присутствует в газовой фазе, то NaCl будет превращаться в Na_2SO_4 ; однако на воздухе вызываемое NaCl разъедание может быть столь же сильным, как и разъедание вызываемое Na_2SO_4 в SO_3 при низких температурах.

При горячей коррозии II рода формируется специфическая микроструктура (см. рис. 12.1, *г* и 12.13). Коррозионное разъедание при низкой температуре может происходить путем газофазного кислого флюсования, сульфидации или за счет влияния хлоридов. Обычно под характерной микроструктурой подразумевается структура, формирующаяся при коррозии в интервале 650–850 °C при наличии SO_3 в газовой фазе. При этих условиях развивается процесс газофазного кислого флюсования или сульфидации, в зависимости от состава сплава. Высокотемпературная горячая коррозия, или коррозия I рода, происходит в интервале 800–1000 °C и вызывает формирование микроструктуры, показанной на рис. 12.1, *б*, 12.1, *в* или 12.4. Она может протекать за счет основного флюсования, сульфидации или твердофазного кислого флюсования.

Ниже рассмотрено влияние различных химических элементов на горячую коррозию сплавов. Классификация проведена по механизмам развития коррозии, представленным на схеме на рис. 12.15. Как следует из вышеизложенного, доминирующий механизм развития коррозии в каждом конкретном случае определяется условиями испытания.

Основное флюсование

Как никель, так и кобальт чувствительны к коррозионному разъеданию путем основного флюсования. В их поведении нет сколь-нибудь значительной разницы [9, 49]. Горячая коррозия чистого железа не изучена, так как при температурах выше приблизительно 650 °C железо очень быстро окисляется даже в отсутствие условий для горячей коррозии. Эффекты, связанные с другими элементами, будут рассмотрены в той степени, в какой эти элементы влияют на сплавы на основе никеля, кобальта и железа.

Хром подавляет разъедание за счет основного флюсования в сплавах на основе никеля, кобальта и железа. Он вызывает понижение концентрации оксидных ионов до уровня, при котором взаимодействие с NiO , CoO и, возможно, оксидами железа становится невозможным. Если концентрация хрома достаточно высока для образования защитной окалины Cr_2O_3 , сопротивление сплава горячей коррозии заметно возрастает.

Алюминий подавляет основное флюсование, если его концентрация достаточно высока для образования сплошной окалины Al_2O_3 . Однако, в отличие от хрома, он не предотвращает разъедания NiO и CoO окалин оксидными ионами.

Титан не оказывает никакого заметного влияния на коррозионную деградацию сплавов на основе никеля, кобальта или железа, если она происходит по механизму основного флюсования. Однако исследования влияния этого элемента были немногочисленны.

Тугоплавкие элементы, такие как молибден, вольфрам и ванадий, могут подавлять основное флюсование [50]. Оксиды этих элементов взаимодействуют с оксидными ионами и таким образом подавляют их взаимодействие с Al_2O_3 , NiO , CoO и т.д. Эффект сходен с влиянием хрома, но при использовании молибдена, вольфрама и ванадия для подавления основного флюсования существует опасность появления кислого флюсования.

Тантал также способен подавлять основное флюсование, но менее эффективно, чем хром. В то же время в противоположность другим элементам, упрочняющим твердый раствор, таким как молибден, вольфрам и ванадий, он не вызывает кислого флюсования.

Другие элементы, встречающиеся в составе суперсплавов или их покрытий, не оказывают явно выраженного влияния на горячую коррозию сплавов за счет основного флюсования. Покрытия, на которых в процессе работы образуется окалина из диоксида кремния, нежелательны из-за очень высокой чувствительности диоксида кремния к основному флюсованию.

Газофазное кислое флюсование

Практически все сплавы чувствительны к газофазному кислому флюсованию. Сплавы на основе кобальта немного более чувствительны, чем никелевые или железные сплавы из-за

большей стабильности CoSO_4 по сравнению с NiSO_4 и FeSO_4 , однако практического значения эта разница не имеет.

Окалина Al_2O_3 , существующая на поверхности сплава, подавляет процесс газофазного кислого флюсования, но лишь до тех пор, пока он не переходит в стадию развития и в этом случае скорость горячей коррозии уже мало зависит от концентрации алюминия в сплаве. В то же время исследования микроструктуры показали, что коррозионное разъедание в этом случае преимущественно распространяется по богатым алюминием фазам [36].

Увеличение концентрации хрома в сплаве не увеличивает длительность начальной стадии газофазной кислой коррозии, однако вызывает снижение скорости коррозии на стадии развития [51]. Из литературных данных можно сделать вывод, что кобальт-хромовые сплавы обладают прекрасной стойкостью против низкотемпературной горячей коррозии [34].

Некоторые кислородо-активные элементы (например, Y), добавляемые в сплавы для улучшения сцепления оксидной окалины с металлической подложкой, являются слабыми местами, по которым расплавленный осадок может проникать сквозь защитную пленку окалины [52]. Оксиды таких элементов часто как струны проходят через всю толщину окалины Al_2O_3 и легко вступают в реакцию с кислым расплавом осадка. В сплаве, однако, существуют и другие слабые места, через которые соль может проникать через оксидную пленку [52], так что само по себе присутствие в сплаве кислородо-активных элементов не слишком заметно сказывается на снижении длительности начальной стадии коррозии.

Большинство других элементов, присутствующих в суперсплавах и материалах покрытий этих сплавов, не оказывают сколь-нибудь значительного влияния на процесс газофазного кислого флюсования. Исключительно высоким сопротивлением кислотному флюсованию обладает окалина диоксида кремния, формирующаяся на поверхности некоторых покрытий. Эти оксиды слабо растворимы в кислых расплавах (рис. 12.12) и такие защитные окалины часто образуются на сплавах с достаточно высоким содержанием кремния. Использованию таких окалин как части системы защиты сплавов препятствует, однако, их высокая чувствительность к коррозионной деградации за счет основного флюсования.

Твердофазное кислое флюсование

Твердофазное кислое флюсование связано с присутствием в составе сплава некоторых тугоплавких элементов, особенно молибдена, вольфрама и ванадия. Для предотвращения такой формы горячей коррозии необходимо поддерживать концентрацию этих элементов на достаточно низком уровне. Точное значение допустимой концентрации зависит от условий работы сплава. Практически нет никакой разницы в коррозионном разъедании сплавов на основе никеля, кобальта и железа, имеющих в своем составе тугоплавкие элементы. За исключением хрома все другие элементы не оказывают никакого заметного влияния на процесс твердофазного кислого флюсования. Однако так как для стимулирования этой формы горячей коррозии требуется достаточно сильное окисление тугоплавких металлов, то все элементы, способствующие селективному окислению алюминия или хрома в составе суперсплава, в известном смысле могут рассматриваться как примеси, подавляющие твердофазное кислое флюсование.

Горячая коррозия под действием серы (сульфидация)

Горячая коррозия, обусловленная присутствием серы, часто протекает в виде основного флюсования, так как за счет формирования сульфидов в сплавах в расплаве осадка происходит образование оксидных ионов. Как можно видеть на рис. 12.13, некоторые никелевые сплавы гораздо более чувствительны к такому виду горячей коррозии, чем кобальтовые сплавы. Отсюда можно сделать вывод, что сплавы на основе кобальта обладают более высоким сопротивлением горячей коррозии, чем сплавы никеля. Однако такое утверждение в общем неверно и справедливо лишь для некоторых видов горячей коррозии. Разница в коррозионном разъедании при высокотемпературных испытаниях сплавов на основе никеля и кобальта, содержащих хром и алюминий (см. рис. 12.3), еще ничего значит. Увеличение концентрации хрома или алюминия в этих сплавах приводит к увеличению времени до начала стадии быстрой сульфидации. Сплавы на основе никеля, однако, приобретают очень высокую восприимчивость к коррозионному разъеданию при уменьшении концентрации алюминия в них <6 % (по массе). В таких сплавах происходит быстрое удаление серы из осажденного

слоя, сопровождающееся очень сильным разъемом сплава за счет образования сульфидных фаз (рис. 12.17).

Все остальные элементы, кроме хрома и алюминия, входящие в состав суперсплавов, не оказывают существенного влияния на стимулированную серой горячей коррозию. Имеются данные, свидетельствующие о важном значении отношения концентраций титана и алюминия [53], однако роль титана остается неясной и, возможно, все результаты следует отнести лишь на счет влияния алюминия.

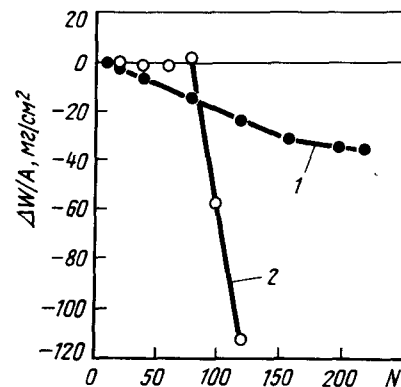


Рис. 12.17. Временная зависимость изменений $\Delta W/A$ при циклической горячей коррозии сплавов Ni-30Cr (1) и Ni-30Cr-6Al (2) с осадком Na_2SO_4 5 мг/см² (продолжительность циклов — 1 ч) при 1000 °C и 1 атм O_2 . Al сначала придает сплаву Ni-30Cr-6Al более высокую стойкость, чем у Ni-30Cr, однако при более длительном окислении способствует более интенсивному коррозионному воздействию

Другие механизмы развития горячей коррозии

В табл. 12.1 обобщены данные по влиянию основных элементов, входящих в состав суперсплавов, на различные механизмы развития горячей коррозии. В случае механизма, связанного с хлоридами в осадке, единственными элементами, оказывающими благоприятное влияние, являются титан и платина [54].

Кроме отмеченных, возможно и другие механизмы развития горячей коррозии. Так, например, некоторые исследователи полагают, что существенный вклад в процесс деградации при горячей коррозии деталей газовых турбин могут вносить частички углерода, соударяющиеся с поверхностью материала [55].

Таблица 12.1. Восприимчивость суперсплавов к различным механизмам стадии развития горячей коррозии и способы ее подавления

Механизм коррозионного разъедания	Восприимчивые системы	Более стойкие системы	Способы подавления коррозионного разъедания	Влияющие факторы
Основное флюсование	Ni, Co, Ni-Al и Co-Al сплавы; Ni-Cr-Al сплавы с содержанием Cr с содержанием 10-12 % и Al ниже необходимого для образования окислов Cr_2O_3 или Al_2O_3 . Пример: Ni-8Cr-6Al	Ni-Cr, Co-Cr и Fe-Cr сплавы; Co-Cr-Al, Fe-Cr-Al и Ni-Cr-Al сплавы с содержанием алюминия 10-12 %. Пример: Co-20Cr-12Al-0,5Y	Повышение содержания Cr или Cr и Al. В сплавах на основе Ni либо вообще не должно быть Al, либо его содержание должно быть выше 10 %. Если требуется невысокое содержание Al, то необходимо заменить Ni на Co	Индукционное хлоридное обесечение сплава. Вызванное углеродом кислородное обесечение
Стимулированная серой деградация	Сплавы на основе Ni, содержащие около 1-6 % Al. Пример: IN-792, U-700	Ni-Cr, Co-Cr и Fe-Cr сплавы; Co-Cr-Al, Fe-Cr-Al и Ni-Cr-Al сплавы с содержанием Al 10-12 %. Пример: TD NiC, X-40, HA-188, HAST-X, SS-304, CoCrAlY покрытия	Высокое содержание Cr. Замена Ni на Co в сплавах с содержанием Al от 1 до 6 %. В сплавах на основе Ni, содержащих Al, его концентрация должна быть выше 10 %	Индукционное хлоридное обесечение сплава (особенно для сплавов с высоким содержанием Cr и Al). Вызванное углеродом кислородное обесечение
Твердофазная кислотная деградация	Сплавы, содержащие Mo, W или V. Пример: B-1900, MAR-M200, IN-100, W1-52, NX-188	IN-738, HA-188, HAST-X	Высокое содержание Cr. Пониженное содержание тугоплавких металлов	Индукционное хлоридное обесечение сплава (особенно чувствительны HA-188 и HAST-X). Вызванное углеродом кислородное обесечение
Газофазное кислотное флюсование	Практически все сплавы в зависимости от давления SO_3 или количества V_2O_5 , Si_3N_4 в осадке	Высокохромистые сплавы, образующие оксид кремния (Торачепрессованный Si_3N_4)		Индукционное хлоридное обесечение сплава. Вызванное углеродом кислородное обесечение

12.6. Стойкость к разъеданию при горячей коррозии некоторых суперсплавов

Полезно провести сравнение стойкости разных суперсплавов к горячей коррозии. Коррозионное разъедание суперсплавов зависит от их состава и других факторов, определяющих условия проведения испытания или работы. Оценить стойкость суперсплавов к коррозионному разъеданию можно путем сравнения их работоспособности при фиксированных условиях работы. При этом, однако, возникают сложности, связанные с различной длительностью начальной стадии горячей коррозии в разных сплавах. Эта стадия определяет время, необходимое для начала стадии развития горячей коррозии. Например, считается, что сплав IN-738 обладает более высокой стойкостью к горячей коррозии, чем В-1900. Анализ данных показывает, что это скорее связано не с более низкой, чем у В-1900, скоростью горячей коррозии на стадии развития, а с более продолжительным временем инициации этой стадии в IN-738. Разумно предположить, что как только горячая коррозия суперсплавов переходит в стадию развития, скорость разъедания материала становится с практической точки зрения недопустимо большой при любых механизмах развития коррозии. Следовательно, основной параметр, по которому имеет смысл проводить сравнение стойкости суперсплавов к горячей коррозии и который определяет эту стойкость, это время, необходимое для инициации стадии развития коррозионного разъедания, то есть длительность начальной стадии горячей коррозии. К сожалению, во многих литературных источниках среди данных по горячей коррозии суперсплавов время до начала инициации коррозионного разъедания не приводится. С другой стороны, изготовители газовых турбин вполне понимают важность этого фактора и при выборе сплавов для узлов и деталей турбин пользуются собственными источниками информации.

Перед тем, как перейти к сравнению стойкости к горячей коррозии разных суперсплавов, важно подчеркнуть, что в этих сплавах очень часто после инициации коррозионного разъедания процесс может развиваться в несколько стадий. Такое поведение было отмечено для сплавов В-1900 [29] и IN-738 [41]. В сплаве В-1900 стадия развития протекает за счет основного флюсования с последующим переходом к меха-

низму твердофазного кислого флюсования. Аналогичные результаты были получены и на других сплавах с таким же, как и в В-1900, содержанием хрома, алюминия и молибдена. Протекание стадии развития горячей коррозии в несколько этапов возможно характерно для большинства суперсплавов. Если проводить сравнение стойкости суперсплавов к горячей коррозии по времени перехода разъедания к стадии развития, то определение этапов протекания этого процесса не обязательно.

Наиболее важным элементом, обеспечивающим стойкость суперсплавов к горячей коррозии, является хром (табл.12.1). Этот элемент подавляет коррозионное разъедание независимо от действующего механизма горячей коррозии, хотя в случае стимулированной хлоридами коррозии его эффективность и не так высока. Следующей по важности переменной, связанной с химическим составом суперсплавов, является концентрация тугоплавких металлов, которую следует поддерживать на минимально необходимом уровне. Однако, если концентрация хрома в сплаве повышена, то и содержание тугоплавких элементов может быть увеличено (например, сплавы Hastelloy X, Haynes 188). Тантал не оказывает такого вредного влияния на стойкость сплавов к горячей коррозии, как молибден, вольфрам и ванадий. Третий важный фактор при разработке коррозионно-стойких сплавов — это содержание в них алюминия. В материалах покрытий концентрация алюминия может достигать 10 % и более, и при этом возможно достижение благоприятных эффектов. В конструкционных суперсплавах, однако, концентрация алюминия не может превышать 6 %. При содержании алюминия от 2 до 4 % суперсплавы на основе никеля становятся слишком чувствительны к такому виду коррозионной деградации, как сульфидация.

Не обнаружено никакой заметной разницы в стойкости суперсплавов к низкотемпературной горячей коррозии. Несколько лучшие свойства показывают сплавы с высоким содержанием хрома (например, ~20 %), но разница невелика. По отношению к высокотемпературной горячей коррозии более стойкими являются суперсплавы с высоким содержанием хрома и пониженным содержанием тугоплавких металлов. Кроме того, в сплавах на основе никеля концентрация алюминия не должна быть слишком большой при невысоких концентрациях

хрома. Например, можно указать, что сплавы IN-738, IN-657, IN-939, IN-597, X-40 и Waspalloy имеют более высокое сопротивление высокотемпературной горячей коррозии, чем IN-100, IN-713, B-1900, MAR-M и WI-52.

12.7. Перспективы создания суперсплавов с повышенной стойкостью к горячей коррозии

Для получения суперсплавов с требуемым комплексом механических свойств предпочтение следует отдавать композициям, не обладающим высоким сопротивлением горячей коррозии. Не следует ожидать, что ситуация в будущем изменится, даже если основное внимание будет перенесено на получение монокристаллических суперсплавов. Наиболее перспективным способом повышения сопротивления суперсплавов коррозионному разъеданию является применение покрытий, а также более точное определение возможных механизмов коррозионной деградации, которым должен противостоять материал. Существенно повысить стойкость к горячей коррозии системы суперсплав-покрытие можно за счет выбора такого суперсплава, который обладает наивысшим сопротивлением именно тому виду горячей коррозии, который играет доминирующую роль в данных рабочих условиях. Затем следует выбрать или разработать соответствующее покрытие, повышающее сопротивление системы этому конкретному виду коррозионной деградации.

Глава 13. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Джон Х. Вуд и Эдвард Х. Голдман
(John H. Wood and Edward H. Goldman. Gas Turbine Division. General Electric Company, Schenectady. New York, and Aircraft Engine Business Group, General Electric Company, Evendale, Ohio)

Высокотемпературное покрытие для суперсплава можно определить как металлический, керамический или комбинированный поверхностный слой, способный предотвратить или замедлить прямое взаимодействие материала подложки с потенциально агрессивной окружающей средой. Повреждение материала при таком взаимодействии может проявляться в виде его окисления или коррозии, а также снижения механических свойств подложки за счет диффузионного насыщения сплава вредными элементами при высоких температурах. Покрытия, применяемые для защиты суперсплавов, нельзя рассматривать как инертные барьеры. Их защитные свойства обеспечиваются, скорее, за счет взаимодействия материала

покрытия с кислородом из окружающей среды и образования плотных оксидных пленок окислы, имеющих хорошее сцепление с защищаемой поверхностью, что затрудняет диффузию нежелательных элементов, таких как кислород, азот и сера, в подложку. Из этого следует, что покрытия должны иметь высокое содержание элементов (таких как Al, Cr или Si), склонных к образованию защитных окислов. По существу покрытия являются резервуарами таких элементов; для постоянного формирования новых слоев окислы взамен отколовшейся при термоциклировании или вследствие механических повреждений необходима непрерывная подпитка поверхностного слоя окислительнообразующими элементами. Таким образом, по самой природе обеспечивающего защиту механизма, время жизни покрытия определяется его способностью формировать, сохранять и, в случае необходимости, возобновлять защитную пленку окислы нужного состава.

Наиболее широко покрытия на суперсплавах применяются на узлах и деталях высокотемпературных секций газовых турбин, таких как камеры сгорания, рабочие и направляющие лопатки. Необходимость в таких покрытиях возникла в 1950-х гг. при производстве авиационных двигателей, когда стало очевидно, что требования к составу материала для улучшения его высокотемпературной прочности и достижения оптимальной степени защиты от воздействия высокотемпературной окружающей среды несовместимы. Повышение рабочей температуры вызвало интенсивное окисление никелевых и кобальтовых суперсплавов, применявшихся для изготовления рабочих и направляющих лопаток турбин. Необходимость решения проблемы окисления суперсплавов привела к разработке алюминиевых диффузионных покрытий, некоторые из которых применяются до сих пор.

Горячая коррозия материала стала первой проблемой, с которой пришлось столкнуться при производстве мощных генераторных турбин и турбин общего назначения, использующих низкосортное топливо, загрязненное серой, натрием и другими примесями, или турбин, работающих в таких условиях, которые допускают попадание в них загрязняющих примесей через воздухозаборники, например в морских условиях или в условиях пустыни. Алюминидные покрытия, разработанные для предотвращения окисления материалов в авиационных двигателях, оказались неэффективными против разъедания при горячей коррозии. Это стимулировало разработку покрытий других типов, предназначенных специально для противостояния горячей коррозии. Позже был обнаружен еще один механизм разъедания, известный ныне как низкотемпературная горячая коррозия. Для его подавления потребовалось разработать покрытия совсем другого состава, чем требовались для противостояния классической горячей коррозии. Для снижения температуры деталей из суперсплавов, работающих в двигателях, где температура окружающей среды превышает температурный порог работоспособности материала, были разработаны теплозащитные барьерные покрытия (ТЗБП), в которых используются керамические слои. Таким образом, различные покрытия разных классов и технологии их нанесения разрабатывались в соответствии с ужесточением требований, предъявляемых к материалам, при расширении сферы их применения.

Факторы, влияющие на выбор покрытия, весьма многочисленны. Очевидно, что главной причиной применения покрытия является необходимость защиты материала подложки от вредного воздействия окружающей среды и этот выбор зависит от конструкции и области применения детали. Следует учитывать все возможные эффекты, связанные с влиянием как самого покрытия, так и процесса его нанесения, на механические или теплофизические свойства суперсплава, включая влияние взаимной диффузии элементов между покрытием и подложкой во время работы при высоких температурах. Технология нанесения покрытия может зависеть и от геометрии обрабатываемой детали, так как некоторые методы, например, позволяют обрабатывать лишь открытые участки детали. И, наконец, на выбор конкретного типа покрытия всегда влияет, а иногда является и определяющим фактором, его стоимость.

В этой главе рассмотрены те типы покрытий и технологии их нанесения, которые были разработаны специально для защиты подложек из суперсплавов при высоких температурах. Основное внимание уделено разработкам, выполненным за последние 10-15 лет, когда работы по созданию покрытий для суперсплавов проводились особенно активно.

13.1. Методы нанесения покрытий

Почти каждый из известных методов модификации поверхности либо использовался, либо рассматривался как возможный для защиты суперсплавов. В некоторых случаях именно проблемы с защитой деталей из суперсплавов заставляли разрабатывать новые или улучшать уже существующие технологии нанесения покрытий. Все процессы нанесения покрытий на суперсплавы часто разделяются на две главных категории: процессы, приводящие к изменению поверхностных слоев подложки при их контакте и взаимодействии с некоторыми химическими веществами (*диффузионные процессы нанесения покрытий*), и процессы нанесения защитных металлических покрытий на поверхность подложки, при которых адгезия этих покрытий обеспечивается гораздо более слабой, чем в первом случае, взаимной диффузией элементов [*бездиффузионные процессы нанесения оверлейных (внешних) покрытий*].

Диффузионные покрытия

Процессом, получившим наиболее широкое распространение при изготовлении авиационных газовых турбин, является диффузионное насыщение поверхностных слоев подложки алюминием. Первоначально этого добивались методами насыщения из жидкой (шликерный метод) или твердой (метод насыщения из засыпок) фазы; в настоящее время метод твердофазного насыщения из засыпок является общепринятым. Последним достижением в этой области стало применение в некоторых случаях метода химического осаждения из паровой фазы¹.

¹ В русскоязычной научной и технической литературе определенное распространение получили сокращения по названиям методов нанесения покрытий на английском языке. В данной главе встречаются следующие названия: Chemical Vapor Deposition (CVD) — химическое осаждение из паровой фазы, Physical Vapor Deposition (PVD) — физическое осаждение из паровой фазы, Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBPVD) — физическое осаждение из паровой фазы при испарении электронным лучом. *Прим. перев.*

Диффузионное насыщение из засыпок (Pack Cementation). Метод диффузионного насыщения из засыпок представляет собой разновидность процесса осаждения из паровой фазы, при котором обрабатываемая деталь помещается в контейнер со смесью реагентов, производящих пары требуемого состава. Эта смесь, получившая собирательное название "засыпка", включают в себя порошок, содержащий алюминий (конечно, там могут быть и другие элементы), галогенидные соединения, служащие химическим активатором, и инертный наполнитель, например, оксид алюминия. При нагреве в инертной атмосфере металлический порошок вступает в реакцию с активатором с образованием паров, которые в свою очередь, взаимодействуют с поверхностью обрабатываемой детали, обогащая ее алюминием. В сплавах на основе никеля представляет интерес образование фаз Ni_3Al , NiAl и Ni_2Al_3 ; в кобальтовых и железных сплавах образуются CoAl и FeAl_2 соответственно. Реакция управляется концентрациями составляющих засыпку веществ и температурой; морфология покрытия определяется временем выдержки при заданной температуре и последующей термообработкой детали с нанесенным покрытием.

Диффузионные алюминидные покрытия подразделяются на "внутренние" и "внешние". Внутренние покрытия образуются в том случае, когда активность алюминия по сравнению с никелем высока (например, при высоком содержании в засыпке Al и/или активатора и температуре процесса 760-982 °C); при этом диффузия алюминия внутрь протекает быстрее, чем диффузия никеля наружу через формирующийся в начальный период взаимодействия слой никель-алюминиевого интерметаллида. Если же активность алюминия по сравнению с никелем мала (низкое содержание Al и/или активатора в засыпке, температура процесса 982-1093 °C), то образуются внешние покрытия; в этом случае происходит преимущественная диффузия никеля к поверхности и последующее его взаимодействие там с алюминием. На рис. 13.1 показана типичная морфология внутренних и внешних диффузионных алюминидных покрытий [1]. Интересно заметить, что в некоторых случаях благодаря существованию температурных или концентрационных градиентов в засыпке возможно формирование на одной и той же детали и внутренних и внешних покрытий; это возможно также на подложках сложной формы или при пе-



Рис.13.1. Микроструктура алюминидных диффузионных покрытий на никелевом суперсплаве:

а — покрытие высокой диффузионной активности ("inward") [1]; *б* — покрытие низкой диффузионной активности ("outward"), $\times 1000$; 1 — зона цветов побежалости (голубая); 2 — зона взаимной диффузии

ременных условиях на поверхности положики.

Покрытия обоих типов содержат в своем составе фазу β -NiAl с высокой температурой плавления. Так как соединение NiAl стабильно при концентрациях алюминия от ≈ 45 до ≈ 60 % (ат.) [2], то часто для получения в наружном слое более стойкого к окислению сверхстехиометрического состава NiAl соответствующим образом подбираются параметры засыпки. Такое "вбивание" лишних атомов алюминия в структуру NiAl приводит к приобретению обычно коричневой β -фазой голубоватого оттенка, заметного при рассмотрении ее в микроскопе. Эта "голубая зона" видна в виде темного слоя на рис.13.1, *б*. Растворимость в NiAl большинства других элементов, входящих в состав суперсплавов, мала; они большей частью отражаются от внешнего NiAl слоя и, как правило, выпадают в виде выделений карбидов (Me_{23}C_6 , Me_6C) металлов (например, α -Cr) или топологически плотноупакованных фаз (например, σ , η). На рис.13.1 можно видеть скопления этих выделений в дискретной "диффузионной зоне" между наружным слоем и подложкой; в случае внутренних покрытий такие выделения также присутствуют в NiAl внешнем слое (рис.13.1, *а*). Более подробное обсуждение проблемы формирования диффузионных алюминидных покрытий можно найти в первом издании этой книги [3] или [1].

Сложность химического состава суперсплавов приводит к тому, что при одинаковых условиях проведения процесса нанесения покрытия на подложках из разных сплавов будут формироваться разные покрытия. Например, вследствие более низкого значения коэффициента диффузии алюминия в кобальте по сравнению с никелем одно и то же покрытие на кобальтовых сплавах будет тоньше, чем на никелевых. Даже при нанесении покрытий на никелевые суперсплавы разного состава "одинаковые" покрытия могут иметь разные характеристики, особенно по своему фазовому составу в диффузионной зоне. Монокристаллические сплавы, например, обычно не имеют в своем составе элементов, модифицирующих границы зерен (С, В и Zr), из-за отсутствия самих границ зерен. Соответствующим образом меняется и природа диффузионной зоны: должен обязательно существовать другой, кроме образования карбидов, механизм адаптации в фазовой структуре покрытия основных металлических элементов, концентрация которых в NiAl превышает предел растворимости. Для получения желаемой структуры покрытия полезно осуществлять параллельную разработку как сплава для подложки, так и материала покрытия.

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD). При химическом осаждении из паровой фазы происходит введение в камеру с образцами паров заданного состава, создаваемых на независимой стадии процесса, и их взаимодействие с поверхностью деталей. Основное преимущество метода по сравнению с твердофазным диффузионным насыщением из засыпок заключается в том, что он позволяет наносить покрытия на поверхности внутренних каналов змеевиков охлаждения аэродинамических элементов с пленочным охлаждением. Пары могут прогоняться насосами через внутренние каналы, обеспечивая получение однородных покрытий хорошего качества даже при очень сложной геометрии этих каналов. (При диффузионном насыщении из засыпок небольшое количество паров, из которых происходит осаждение материала покрытия, также может проникать во внутренние каналы через охлаждающие отверстия, однако "рассеивающая способность" метода очень ограничена). Другим преимуществом метода химического осаждения из паровой фазы является гибкость его управления, позволяющая формировать паровую фазу нужного состава. Это обусловлено тем, что термодинамика формирования

паровой фазы отличается от термодинамики химических реакций на границе раздела металл—пар.

Оба метода, и насыщение из засыпок и химическое осаждение из паровой фазы, применяются для осаждения не только алюминия, но и других элементов, таких как хром и кремний. С успехом применяются и спаренные процессы, в которых перед алюминированием поверхность подложки покрывается благородными металлами, такими как платина и палладий.

Оверлейные покрытия

Внешние оверлейные покрытия отличаются от диффузионных тем, что не требуют формирования диффузионной зоны на границе раздела покрытия с подложкой для получения покрытия нужного состава или структуры. Скорее на поверхность подложки наносится слой материала заранее заданного состава, необходимого для получения защитной пленки оксидной окалины, имеющей хорошее сцепление с поверхностью; нанесение покрытия осуществляется любым из методов, при которых взаимная диффузия элементов требуется лишь для обеспечения наложения покрытия на подложку. В настоящее время наиболее распространенными методами нанесения оверлейных покрытий являются физическое осаждение из паровой фазы (PVD) и плазменное напыление.

Физическое осаждение из паровой фазы с испарением электронным лучом (EBPVD). Метод физического осаждения из паровой фазы был разработан в 60-х годах как один из первых методов нанесения внешних оверлейных покрытий. Сам термин физическое осаждение из паровой фазы означает, что осаждение металлов путем переноса их паров в вакууме происходит без какого-либо химического взаимодействия [4]. В настоящее время обычной процедурой при нанесении покрытий на аэродинамические поверхности деталей турбин является электронно-лучевое испарение осаждаемого материала. Испарение заготовки подходящего состава осуществляется в вакууме с помощью сфокусированного электронного пучка. Обрабатываемые детали перемещаются в облаке паров металлов, конденсирующихся на предварительно подогретой поверхности подложки. Состав осажденного покрытия часто отличается от состава исходной заготовки вследствие различия в давлениях паров элементов, входящих в состав сплава; соответ-

ственно следует скорректировать состав испаряемой заготовки. Такая технология имеет то преимущество, что одновременно из одного источника могут испаряться элементы существенно отличающимися давлениями паров. Более подробное описание процесса и влияющих на него факторов, таких как скорости испарения и осаждения, температура подложки и т.п., можно найти во многих источниках [5].

На рис.13.2 показана типичная структура свежесозданного CoCrAlY ($\text{Co}-19\text{Cr}-12\text{Al}-0,3\text{Y}$) покрытия на подложке из суперсплава на основе никеля. Для обеспечения хорошего соединения покрытия с подложкой после нанесения покрытия проводят термообработку; микроструктура покрытия после термообработки показана на рис.13.2, б. Высокое содержание алюминия в этом покрытии приводит к выделению частиц $\beta\text{-CoAl}$ в матрице твердого раствора на основе кобальта. В процессе нанесения покрытия и последующей термообработки взаимная диффузия элементов носит ограниченный характер и состав покрытия практически одинаков по всему объему слоя покрытия, за исключением узкой диффузионной зоны.

По своей природе процесс физического осаждения из паровой фазы обычно приводит к формированию структуры свеженанесенного покрытия, ориентированной перпендикулярно поверхности подложки. При этом смежные столбчатые колонии осажденного покрытия часто разделены между собой,

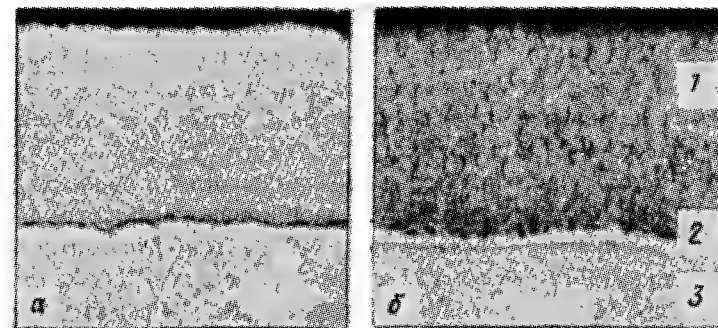


Рис.13.2. Покрытие MCoCrAlY ($\text{Co}-19\text{Cr}-12\text{Al}-0,3\text{Y}$), полученное методом физического осаждения из паровой фазы с применением электронно-лучевой обработки (EBPVD) на подложке из никелевого суперсплава (приведено с согласия Temescal Division of the BOC Group, Inc $\times 500$); а — свеженанесенное покрытие; б — то же покрытие после диффузионной термической обработки; 1 — покрытие; 2 — зона взаимной диффузии; 3 — суперсплав

особенно на выпуклых кривых поверхностях, пустотами, известными как дефекты типа "водосточных труб". Для зазачивания таких дефектов с целью предотвращения преждевременного разбедания под действием окружающей среды и термоусталостного растрескивания материала применяют струйную обработку стеклянными бусинками и лазерное глазувание поверхности.

Плазменное напыление. Этот метод нанесения покрытий применяется уже много лет. Процесс заключается в инъекции материала покрытия, обычно в виде порошка заранее заданного состава, в высокотемпературный плазменный газовый поток, который создается в плазменной пушке. В этом потоке частицы порошка плавятся и разгоняются по направлению к подложке. Расплавленная металлическая капля "расплющивается" о подложку и растекается по поверхности. На структуру и свойства получаемого покрытия влияют такие параметры процесса, как степень предварительного подогрева, характеристики плазменной пушки, расстояние от пушки до рабочего тела и т.п. Более подробное описание процессов плазменного напыления и плазмоструйной технологии читатель найдет в [6, 7, 8].

Хотя сама технология плазменного напыления покрытий и не нова, однако ее применение в вакуумируемых камерах низкого давления является относительно новым. Для многих современных покрытий, в состав которых входят химически активные элементы, такие как алюминий и хром (например, покрытие MeCrAlY), технология плазменного напыления при низком давлении окружающей среды позволяет свести к минимуму образование оксидных дефектов в структуре свеженанесенных покрытий. Преимущества такого процесса низкого давления также заключаются в более высоких скоростях разбрызгиваемых частиц порошка и расширенной области распыления [9]. Покрытия также могут наноситься в защитной атмосфере инертного газа. Основной целью любой технологии является получение чистых, бездефектных покрытий нужной толщины и хорошая воспроизводимость результатов. Как и в случае процесса физического осаждения из паровой фазы с электронно-лучевым испарением сцепление плазменно-напыленных покрытий с подложкой обеспечивается последующей термообработкой.

Микроструктура типичных CoCrAlY покрытий, нанесенных

плазменным напылением, показана на рис.13.3. Как хорошо видно из рис.13.3, а, непосредственно после нанесения покрытия поверхность расплющенной "лепешки" параллельна поверхности подложки. После диффузионной термообработки (рис.13.3, б) слои отдельных "лепешек" уже не видны и структура приобретает двухфазную природу, характерную для покрытий, полученных методом физического осаждения с электронно-лучевым испарением (рис.13.2, б). Как правило, поверхность покрытий, нанесенных плазменным напылением, грубее, чем полученных методом физического осаждения с электронно-лучевым испарением, и для удовлетворения аэродинамических требований могут понадобиться операции финишной доводки поверхности (например, абразивной суспензией и управляемым жидкостным хонингованием¹).

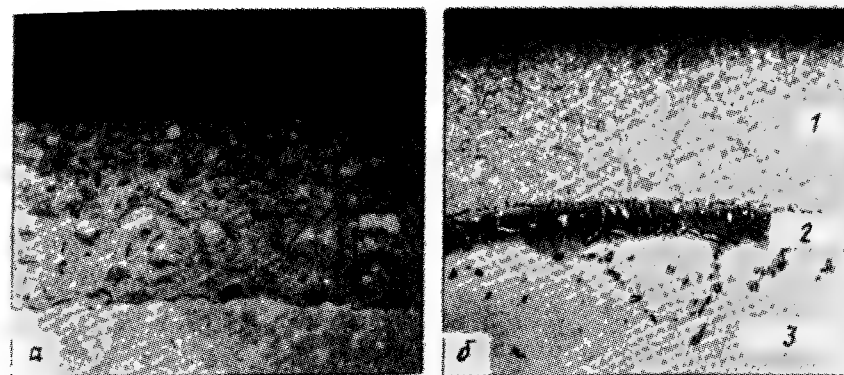


Рис.13.3. Покрытие $\text{MeCrAlY}(\text{Co}-29\text{Cr}-6\text{Al}-0,3\text{Y})$, полученное методом плазменного напыления (при низком давлении) на подложке из никелевого суперсплава IN-738:

а — свеженанесенное покрытие, $\times 250$; б — то же покрытие после диффузионной термической обработки; $\times 400$;
1 — покрытие; 2 — диффузионная зона; 3 — суперсплав-подложка

Что касается процесса физического осаждения покрытий из паровой фазы с испарением электронным пучком, то метод плазменного напыления гораздо более гибок в смысле управления композиционным составом покрытия, так как позволяет не беспокоиться о давлении паров элементов, входящих в состав покрытия. Для распыления плазменной пушкой подхо-

¹ Т.е. обработка распылением абразивной эмульсии. Прим. перев.

дит любой материал, который можно приготовить в виде порошка с фракциями подходящего размера, хотя, конечно, для оптимизации процесса плавления частиц порошка с разной температурой плавления может потребоваться некоторая модификация конструкции пушки.

Главный недостаток процессов плазменного напыления и физического осаждения с испарением электронным пучком по сравнению с диффузионными методами нанесения покрытий заключается в том, что оба они являются процессами "прямой видимости"¹. При обработке деталей сложной формы, какими обычно являются рабочие и направляющие лопатки турбин, это ограничение неизбежно создает проблемы с управлением толщиной покрытия из-за эффекта "затенения" — полного или частичного блокирования потока осаждаемых частиц на одну часть детали другой ее частью, находящейся на линии прямой видимости от источника и загораживающей от него эту область подложки. Эта проблема в значительной степени решается сложными перемещениями обрабатываемой детали (а в случае плазменного напыления — и плазменной пушки) во время нанесения покрытия, хотя такие манипуляции усложняют весь процесс и повышают его стоимость.

Ни один из известных методов нанесения оверлейных покрытий, однако, не может быть использован для осаждения защитных покрытий на внутренние каналы аэродинамических деталей с пленочным охлаждением. В этом случае для обеспечения полной защиты детали применяются гибридные покрытия, состоящие из оверлейных покрытий на внешних поверхностях детали и алюминидных покрытий, наносимых из паровой фазы, — на внутренних. Гибридные покрытия получают все более широкое распространение в промышленности для защиты суперсплавов. Такие покрытия состоят из двух или более слоев разного состава, наносимых одним и тем же или разными методами. Их применение позволяет обойти осложнения, связанные с нежелательной взаимной диффузией элементов покрытия и подложки и, тем самым, преодолеть ограничения на применение оверлейных покрытий. Например, повышенная стойкость CoCrAlY покрытия к горячей коррозии может обес-

печиваться за счет обогащения кремнием лишь его поверхностных слоев, что исключает нежелательную взаимную диффузию кремния и никеля из покрытия и подложки, соответственно. Часто конструкция рабочих лопаток турбин такова, что температурный режим работы разных участков лопатки существенно различается и они подвергаются коррозионному разъеданию, вызываемому разными механизмами коррозии. Применение гибридных покрытий со слоями разного состава может обеспечить некоторую защиту от всех этих механизмов. Особый случай гибридных покрытий — теплозащитные барьерные покрытия — будет рассмотрен ниже.

Другие процессы нанесения покрытий

С помощью высокотемпературного спекания образцов с предварительно нанесенным на них методами набрызгивания или окунания жидким металлосодержащим шликером получают покрытия, сходные по качеству с покрытиями, наносимыми методами диффузионного насыщения из засыпок и химического осаждения из паровой фазы. Для нанесения гальванических покрытий на детали сложной формы на них предварительно с помощью процесса электрофореза осаждают слой мелких металлических частиц нужного состава, а затем проводят его спекание [10]. В литературе сообщается о применении сходной методики, получившей название сорбционной металлизации¹, для нанесения MeCrAlY оверлейных покрытий [11].

Еще один похожий способ, разработанный как более дешевый альтернативный метод нанесения оверлейных покрытий типа MeCrAlY — это реакционное спекание в засыпке контролируемого состава [12]. При этом способе сначала на обрабатываемую деталь методом набрызгивания шликера наносятся MeCrY компоненты покрытия, а затем она помещается в алюминийсодержащую засыпку подходящей активности, где в процессе спекания и протекает контролируемая реакция с алюминием. Таким образом наносятся покрытия типа NiCoCrAlY [13] и NiCrSi [14].

Методы распыления и ионной металлизации подпадают под более широкое определение физического осаждения из паро-

¹ Или "прямого взгляда" (line-of-sight), то есть способными наносить покрытия лишь на открытые участки подложки, не затененные с точки зрения источника осаждаемых частиц. *Прим. перев.*

¹ В оригинале — "occluded plating". По-видимому, имеются в виду методики, в которых используется эффект поглощения поверхностным слоем металла подложки атомов из газовой (паровой) фазы (окклюзия). *Прим. перев.*

вой фазы, однако способы создания парового облака в них существенно отличаются от принятого в методике физического осаждения из паровой фазы с испарением электронным пучком. При распылении мишень из материала покрытия бомбардируется высокоэнергетическими ионами. Атомы мишени за счет передаваемого при бомбардировке импульса выбиваются и затем конденсируются на размещенной в той же камере подложке. Ионная металлизация представляет собой гибрид методов распыления и вакуумного испарения. Перед испарением мишени с помощью ионной бомбардировки производится очистка поверхности подложки. В процессе испарения осаждаемые частицы приобретают высокую энергию, что способствует лучшей адгезии покрытия. В литературе сообщается о получении MeCrAlY покрытий на турбинных лопатках методом распылительной ионной металлизации и указывается, что развитие этой методики знаменует собой переход к качественно новому этапу технологии нанесения покрытий [15].

Плакирование предполагает изготовление сплава требуемого состава в виде тонкого листа нужной толщины и последующее диффузионное его соединение с поверхностью подложки при высокой температуре и давлении. И хотя такая технология вполне осуществима [16, 17], сложность получения тонких листов некоторых коррозионностойких сплавов с низкой пластичностью делает проблематичным широкое применение этого метода. В литературе известны примеры многочасовой наработки плакированных турбинных лопаток в условиях реальной работы [18].

Методами ионной имплантации и перемешивания ионным пучком также может производиться и химическая модификация поверхности за счет внедрения в тонкий поверхностный слой подложки желаемых элементарных частиц.

Хотя все упомянутые в этом разделе методы могут иметь важное коммерческое значение в определенных отраслях промышленности, связанных с применением покрытий, все же они не получили широкого распространения как методы нанесения покрытий на детали турбин из суперсплавов. Поэтому в следующих разделах данной главы основное внимание будет уделено только тем покрытиям, которые наносятся методами диффузионного алюминирования, физического осаждения из паровой фазы с испарением электронным пучком или плазменного напыления.

13.2. Оценка покрытий

Для оценки того, насколько применение покрытия гарантирует достижение желаемого улучшения стойкости материала к воздействию окружающей среды без неприемлемого риска ухудшения механических и физических свойств покрытого суперсплава, каждое покрытие должно пройти определенный комплекс испытаний. Такие испытания следует проводить в условиях, как можно более близких к реальным; при ошибочном выборе покрытия или недостаточном учете влияния любого из критически важных параметров долговечность детали с покрытием может быть ниже, чем без покрытия, даже если это покрытие и повышает стабильность поверхности. Однако слишком жесткие условия проведения испытаний могут приводить к излишнему строгому отношению к покрытиям, которые при любых других условиях вполне удовлетворяют всем требованиям. Как всегда в таких случаях возникает противоречие между необходимостью проводить испытания покрытий в реальных условиях и стоимостью и длительностью таких испытаний.

Так как методы лабораторных испытаний покрытий для определения их стойкости к воздействию окружающей среды и влияния на механические свойства подложки похожи на такие же испытания суперсплавов без покрытий, то здесь мы не будем подробно их обсуждать. Следует, однако, подчеркнуть, что предполагаемые для данного конкретного применения покрытия и подложки всегда должны рассматриваться как единая система материалов и испытываться совместно, так как в результате взаимной диффузии элементов из подложки и покрытия при достаточно длительных выдержках при высокой температуре рабочие характеристики такой системы могут значительно изменяться.

В дополнение к эксплуатационным испытаниям самих покрытий необходимо исследовать и детали с нанесенным покрытием для оценки толщины, состава, микроструктуры и адгезии покрытия. В большинстве случаев это делается с помощью разрушающей оптической металлографии покрытых металлических деталей; в настоящее время прилагаются значительные усилия для расширения сферы применения неразрушающих методик, таких как радиография, ультразвуковое и

термоэлектрическое зондирование, для контроля за качеством покрытий.

Хотя лабораторные испытания и обеспечивают получение очень полезной информации о поведении различных систем покрытие/подложка и дают практически все необходимые данные для конструирования деталей из этих материалов, только заводские или натурные испытания самих двигателей могут служить основанием для выработки окончательного заключения. При таких испытаниях материал подвергается суммарному воздействию всех возможных факторов, таких как напряжение, деформация, температура, характер окружающей среды, что невозможно смоделировать в лабораторных условиях. Методика исследования длительного воздействия реальных условий эксплуатации на поведение различных покрытий, получившая название программы "радужного ротора"¹ [18, 19], является особенно полезной для проведения отбраковочных испытаний этих покрытий.

13.3. Рабочие характеристики покрытий

Работоспособность в окислительных средах и при высоких температурах

Применимость тех или иных покрытий для работы в условиях высоких температур, например, в авиационных двигателях, оценивается по их способности сохраняться, противостоять окислению и избегать растрескивания. В общем, применение алюминидных покрытий чаще всего ограничено их недостаточно высокой стойкостью к окислению, тогда как оверлейные покрытия более чувствительны к термоусталостному растрескиванию при работе в циклических условиях. Ниже подробно рассмотрены основные факторы, влияющие на работоспособность этих покрытий.

Алюминидные покрытия. Суперсплавы с алюминидным покрытием окисляются практически так же, как и непокрытые спе-

¹ В оригинале — *rainbow rotor programs*. Здесь, по всей видимости, подразумевается метод испытаний, когда на ротор двигателя крепятся образцы с нанесенными на них разными покрытиями. После испытания, заключающегося в наработке двигателем определенного количества часов, анализируют изменения, произошедшие с покрытиями. В зависимости от состояния поверхности покрытия оно может иметь различную цветовую окраску, с чем и связано название самого метода. В отечественной литературе подобные испытания иногда называют "метод ромашки". Прим. перев.

циальные суперсплавы, обладающие повышенной стойкостью к окислению; единственным исключением является более высокое содержание алюминия в поверхностных слоях первых сплавов. Как описано в гл. 11, кислород соединяется с алюминием на поверхности и в конце концов формируется сплошная защитная пленка окислы Al_2O_3 . Если в результате термоциклирования эта пленка растрескивается и выкрашивается, то алюминий из покрытия диффундирует к поверхности и происходит восстановление защитной окислы. В продолжении всего времени выдержки алюминий диффундирует также и из покрытия в основной металл. По мере обеднения покрытия алюминием за счет его диффузии происходит последовательное превращение β -NiAl в γ' -Ni₃Al и, в конце концов, — в γ -Ni твердый раствор. Когда содержание алюминия падает ниже 4–5 % (по массе), непрерывная пленка окислы Al_2O_3 уже не может больше восстанавливаться (табл. 13.1), и начинается более быстрое окисление сплава. На рис. 13.4 показана типичная последовательность деградации покрытия эволюции его структуры.

Определяющую роль в работоспособности покрытия играет состав подложки. В табл. 13.2 приведены данные о стойкости к окислению распространенных диффузионных алюминидных покрытий на некоторых суперсплавах. Большие различия в сроках службы покрытий связаны с различным содержанием алюминия в подложке, что влияет на скорость диффузионного

Таблица 13.1. Результаты рентгенографического исследования осколков оксидной окислы, выкрошившихся из покрытий, защищающих от окисления образцы из суперсплава на основе никеля

Покрытие	Время* при 1190 °C, ч	Приблизительный состав окислы, % (об.)			
		Al_2O_3	TiO_2	$NiAl_2O_4$	Другие
Алюминид	240	95	5	—	—
	340	60	20	20	—
	→790	60	20	20	—
	940	40	10	50	—
	1290	5	5	80	10 NiO
Платино-алюминид	350	95	5	—	—
	700	80	10	10	—
	→1100	70	15	15	—

* Стрелкой отмечено время, при котором металлографическими методами отмечено разрушение покрытия на полную глубину.

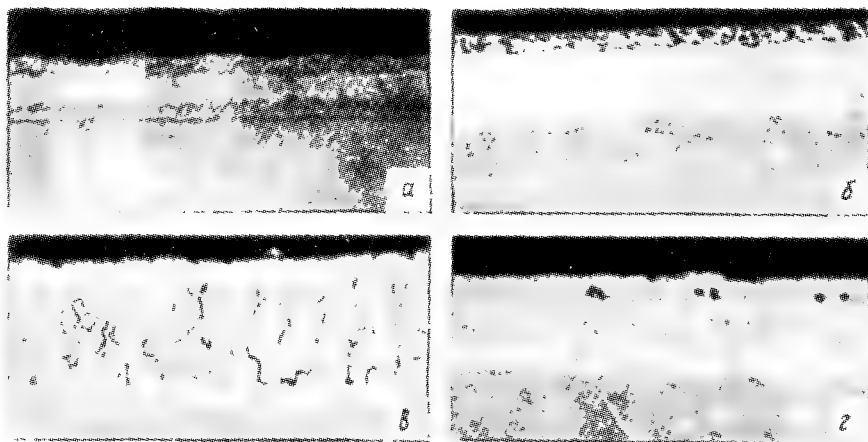


Рис.13.4. Разложение высокоактивного (*inward*) алюминидного покрытия на никелевом суперсплаве [20]; $\times 250$:
 а — свежеприготовленное покрытие (система $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{—NiAl}$); б — ранний период эксплуатации (окисленная поверхность, состоящая из γ' -фазы; рост зерен NiAl ; опережающая диффузия во внутрь заготовки); в — частичное разложение (поверхность образована смесью γ - и γ' -фаз; идет нарушение сплошности слоя NiAl); г — полное разложение (отступление поверхности; островки γ' -фазы и в γ -фазе)

ухода алюминия из покрытия, а также с концентрацией в материале подложки некоторых других элементов, которые могут усиливать (Cr и, в некоторых степени, Hf и Ta) или ослаблять (Ti, V, W и Mo) сопротивление окислению за счет диффузии к поверхности покрытия во время термообработки после нанесения покрытия или выдержки в рабочих условиях.

Повышенная концентрация тугоплавких элементов в диффузионной зоне может вызывать другие необычные эффекты, особенно в случае термоусталостного растрескивания покры-

Таблица 13.2. Стойкость в окислению диффузионного алюминидного покрытия (CODEP) на некоторых суперсплавах

Сплав	Долговечность* покрытия при 1190 °С, ч
X-40	23
CMSX-3	85
Rene 80	100
Rene 125	300

* Скорость газа 1,0 М, воздушная среда, один цикл в час; долговечность определялась визуально в металлографически по глубине разрушения покрытия.

тия. Обычно сама диффузионная зона непосредственно в процесс окисления не включается. Однако если покрытие растрескивается, то тугоплавкие элементы, находящиеся в этой зоне, подвергаются прямому воздействию окислительной среды и могут быстро окисляться. Такие условия могут воспроизводиться при преднамеренном введении трещин в окисляемый образец перед испытанием. Для подложки из экспериментального сплава с ванадием долговечность покрытия резко падает при введении таких трещин; накопление ванадия в диффузионной зоне, не играющее никакой роли при обычном процессе окисления, в случае растрескивания покрытия приводит к катастрофическому окислению (рис.13.5, а). На рис.13.5, б показаны вызванные окислением вздутия или провалы на поверхности направляющей лопатки с алюминидным покрытием, прошедшей натурные испытания в авиационном двигателе. Этот эффект необходимо учитывать при выборе покрытия для работы в условиях циклических нагрузок.

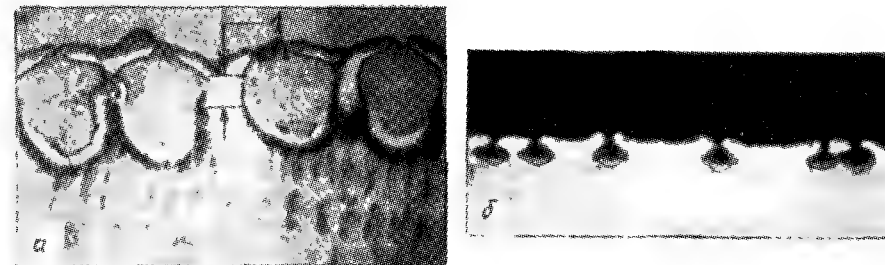


Рис.13.5. Пузырчатое окисление в зоне взаимной диффузии у никелевого суперсплава с диффузионным алюминидным покрытием:
 а — образец с заранее нанесенной трещиной после окисления; $\times 100$; б — сопловая лопатка турбины после натурных испытаний; 1 — первоначальная толщина покрытия

Другой важный аспект, определяющий возможности применения диффузионных алюминидных покрытий при высоких температурах, связан с природой диффузионной зоны и температурой начала ее плавления. Хотя температура плавления NiAl составляет почти 1593 °С, а суперсплавов — более 1260 °С, начало плавления диффузионной зоны между алюминидным покрытием и суперсплавами отмечалось уже при 1121 °С [21]. В макроскопическом масштабе это может приводить к сморщиванию и в особо тяжелых случаях шелушению

покрытия еще до развития окисления. И, как уже отмечалось выше, из-за различий в природе образующихся в диффузионной зоне фаз для одного и того же покрытия, но нанесенного на подложки из разных сплавов, температура начала плавления может меняться.

Оверлейные покрытия. Процесс окисления оверлейных покрытий протекает в основном так же, как и окисление диффузионных алюминидных покрытий. Присутствие хрома и активных элементов, таких как иттрий, улучшает стойкость покрытий к окислению за счет повышения активности алюминия и увеличения соответственно сопротивления отслаиванию оксидной пленки Al_2O_3 (см. гл. 11). Таким образом были разработаны $MeCrAlY$ покрытия, по результатам испытаний в окислительных средах значительно превосходящие диффузионные алюминидные покрытия (табл. 13.3). Наиболее широко для защиты от окисления применяются покрытия состава $NiCoCrAlY$; добавка кобальта в базисный $NiCrAlY$ состав, кроме некоторого повышения стойкости к воздействию внешней среды, улучшает также и пластичность покрытия [22].

По мере окисления $NiCoCrAlY$ покрытия в зернах богатой алюминием β -фазы происходит постепенное зарождение и рост островков γ' -фазы; со временем остается только менее стойкая матрица γ твердого раствора (рис. 13.6). Первоначально полагали, что состав и служебные характеристики оверлейных покрытий не зависят от состава подложки. Однако оказалось, что это не совсем верно, особенно при высоких температурах, когда скорость диффузии велика. В мелкозернистых оверлейных покрытиях существует развитая сетка границ зерен, представляющих собой пути легкой диффузии основных элементов сплава, которые сразу после нанесения и термообработки покрытия могут в небольших коли-

Таблица 13.3. Сопротивление окислению покрытий на подложке из суперсплава на основе никеля

Покрытие	Долговечность при 1190 °С, ч*
Алюминид	100
Платино-алюминид	250
$NiCoCrAlY$	>1000

* Скорость газа 1,0 М, воздушная среда, один цикл в час; долговечность определялась визуально и металлографически по глубине разрушения покрытия.

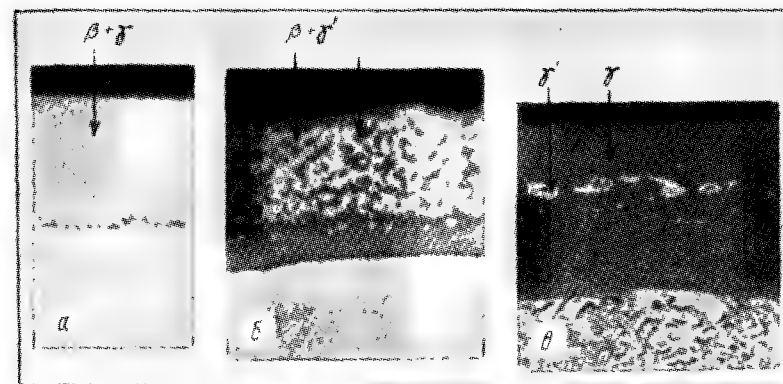


Рис. 13.6. Типичные изменения микроструктуры покрытия $NiCoCrAlY$ на никелевом суперсплаве после испытаний на циклическое окисление (продолжительность цикла — 1 ч) при 1135 °С в воздушной атмосфере (скорость газового потока — $0,67 \cdot 10^2$ Бк; $\times 250$): а — свеженанесенное покрытие; б — после 150 ч испытаний; в — после 450 ч испытаний

чествах присутствовать в нем (рис. 13.7, а). Со временем, в процессе выдержки при рабочих условиях количество этих элементов на поверхности покрытия увеличивается (рис. 13.7, б). Как показано в табл. 13.4 и других источниках [23], стойкость оверлейных покрытий к окислению действительно может меняться в зависимости от состава

Рис. 13.7. Микрорентгеноспектральные профили содержания С, % (по массе) химических элементов в поперечном сечении $NiCoCrAlY$ покрытия на никелевом суперсплаве до и после высокотемпературных выдержек: а — после нанесения покрытия и диффузионной термической обработки; б — после 750 ч выдержки при 1135 °С; 1 — положение поверхности раздела покрытие — подложка; 2 — первоначальное положение поверхности раздела покрытие — подложка

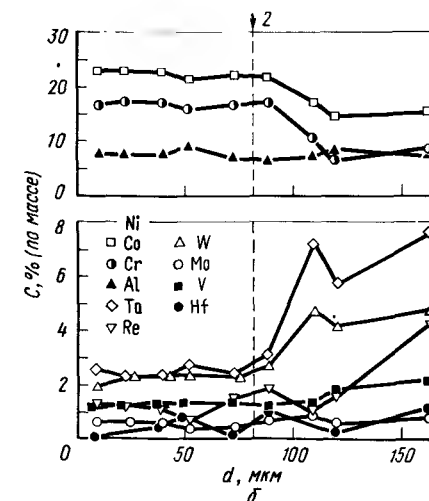


Таблица 13.4. Сопротивление окислению NiCoCrAlY покрытия на подложках из разных суперсплавов

Подложка	Долговечность при 1190 °С, ч*
Rene 80	125
MM-200	200
Усовершенствованный сплав на основе Ni	500

* Скорость газа 1,0 М, воздушная среда, один цикл в час; долговечность определялась визуально и металлографически по глубине разрушения покрытия.

подложки, так же как и стойкость диффузионных алюминидных покрытий.

Кроме прекрасной стойкости к окислению большим достоинством MeCrAlY покрытий по сравнению с диффузионными алюминидными покрытиями при высокотемпературном применении является их более высокая температура плавления, практически не зависящая от состава и свойств подложки. При этом плавление диффузионной зоны при более низкой, чем для объема самого оверлейного покрытия, температуре не происходит. В то время как температура начала плавления большинства диффузионных алюминидных покрытий составляет 1121-1204 °С, оверлейные покрытия выдерживают 1288 °С без каких-либо признаков плавления. Однако высокая температура плавления оверлейных покрытий достигается ценой очень низкой высокотемпературной прочности, что может приводить к термоусталостному растрескиванию при циклических условиях работы.

Разработка новых MeCrAlY оверлейных покрытий в основном заключается в изучении влияния добавок элементов, улучшающих сопротивление окислению. Модифицированные NiCoCrAlY покрытия, содержащие, например, кремний, тантал и (или) гафний, отличаются повышенной стойкостью к окислению, хотя, как правило, имеют более низкую пластичность [23]. В настоящее время уже разработаны такие композиции, которые ограничивают взаимную диффузию элементов между покрытием и подложкой и обеспечивают повышенную высокотемпературную прочность покрытия, что необходимо для улучшения сопротивления термоусталости. Достигнутое к настоящему времени более глубокое понимание влияния разных факторов, а также накопленный опыт по деформационному

поведению суперсплавов и покрытий при температурном циклировании тонкостенных лопастей турбинных лопаток с внутренним охлаждением также будут указывать пути улучшения оверлейных покрытий в будущем. Присущая процессу плазменного распыления при низком давлении практически неограниченная возможность варьировать состав наносимого покрытия дает возможность подбора оптимального состава оверлейного покрытия для каждого конкретного сплава подложки и определенных рабочих условий.

Работоспособность в условиях горячей коррозии

Потребность в покрытиях, стойких к горячей коррозии, существует в морских и промышленных газовых турбинах. В этих случаях, как правило, условия термоциклирования не такие тяжелые, как в авиационных двигателях, и, следовательно, ограничения на применение оверлейных покрытий могут быть не столь жесткие. Часто возможность для протекания горячей коррозии может быть понижена выбором подходящего способа очистки топлива и соответствующей фильтрацией воздуха, однако покрытия все равно необходимы из-за риска катастрофического коррозионного разрушения в случаях, если применение систем очистки невозможно или же их работа ухудшается.

Диффузионные покрытия. Применение простых алюминидных диффузионных покрытий в случаях, когда основной проблемой является горячая коррозия, обычно дает неудовлетворительные результаты даже при относительно мягких коррозионных условиях [24]. Коммерческая доступность платиноалюминидных покрытий с начала семидесятых годов позволила заметно улучшить сопротивление алюминидных покрытий горячей коррозии. Были разработаны и другие алюминидные покрытия, где платина заменена менее дорогими драгоценными металлами, такими как родий или палладий, но они по своим возможностям уступают покрытиям с платиной. Однако с учетом стоимости, эти, а также различные силицидные и двойные хромоалюминиевые диффузионные покрытия могут стать более привлекательными для применения в менее тяжелых коррозионных средах.

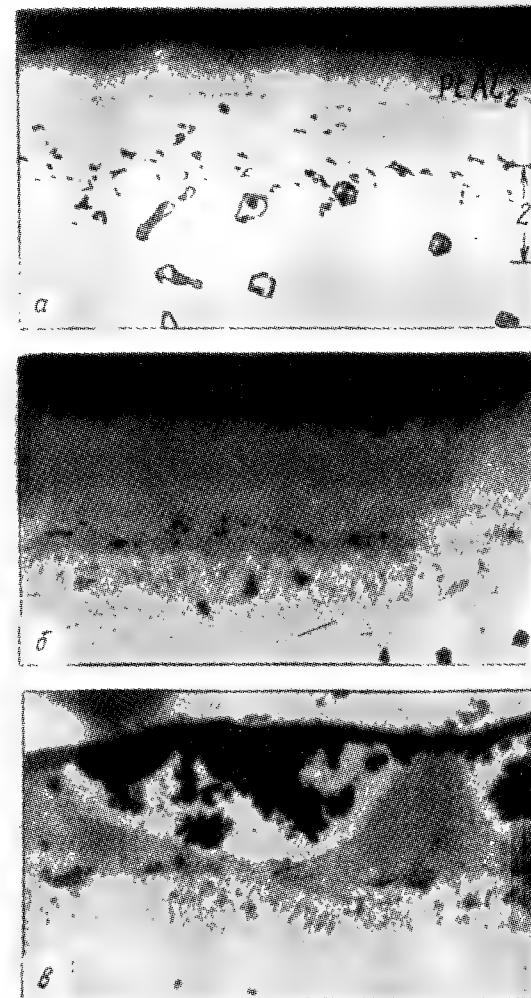
Механизм повышения коррозионной стойкости алюминидных покрытий с платиной до конца еще не выяснен. В формировании слоя окалины сама платина непосредственного участия

не принимает. Ее влияние скорее проявляется в повышении активности алюминия на поверхности, улучшении сцепления защитного слоя окалины с поверхностью или увеличении скорости роста окалины. Дegrаdация платиноалюминидных покрытий происходит при обеднении покрытия алюминием, необходимым для формирования защитной окалины. Как уже обсуждалось в гл. 12, наличие на поверхности расплавленных солей щелочных металлов может ускорить процесс разрушения пленки оксида алюминия и, тем самым, привести к более быстрому "съеданию" алюминия. По мере обеднения покрытия алюминием, расходуемым на возобновление слоя окалины, происходит растворение фазы $PtAl_2$, если, конечно, она присутствовала в исходном состоянии. В конце концов, когда съедается уже достаточно много алюминия, матрица β -фазы трансформируется в γ -фазу и покрытие теряет свои защитные антикоррозионные свойства. На последующей стадии коррозионного разъедания образование сульфидов в подложке или диффузионной зоне между подложкой и покрытием указывает на прекращение защитного действия покрытия. Микрофотографии, иллюстрирующие разные стадии процесса коррозионной дегградации покрытия, показаны на рис. 13.8.

Платиноалюминидные покрытия несколько менее пластичны по сравнению с простыми алюминидными покрытиями и поэтому их применение в некоторых авиационных двигателях с тяжелыми циклическими условиями работы может быть ограничено. Однако опыт эксплуатации таких покрытий свидетельствует о возможности их применения и в наземных, и в воздушных условиях. Отмечена вполне удовлетворительная их работоспособность в наземных турбинах при наработке до 40000 ч и выше в коррозионных средах, способных вызывать достаточно быстрое разрушение суперсплавов без покрытия [18].

Оверлейные покрытия. Во время стендовых испытаний и эксплуатации в натурных условиях было установлено, что некоторые $MeCrAlY$ оверлейные покрытия обладают прекрасным сопротивлением горячей коррозии [18, 26]. Наилучшим $MeCrAlY$ покрытием для работы в тяжелых коррозионных условиях являются композиции на основе кобальта с относительно высоким отношением содержания хрома и алюминия. Покрытия на основе никеля (или $NiCo$) и железа эффективны при работе в окислительных средах и средах, вызывающих достаточно слабую горячую коррозию. Примером $MeCrAlY$ покрытия

Рис. 13.8. Разложение $Pt-Al$ покрытия в среде, вызывающей горячую коррозию; $\times 500$: а — свеженанесенное покрытие; заметен поверхностный слой, содержащий выделения слабоокрашенной фазы $PtAl_2$; б — после ~ 10000 ч службы в натурных условиях в слабокоррозионной среде; фаза $PtAl_2$ растворилась, оставив после себя серую фазу $\beta-NiAl$ при слабом поверхностном окалинообразовании; в — после ~ 10000 ч службы в натурных условиях при наличии среды, относительно активной в отношении горячей коррозии; серая фаза $\beta-NiAl$ преобразовалась в слабоокрашенную фазу типа $\gamma(Ni,Al)$ или твердый раствор γNi ; в светлом наружном слое присутствуют серые сульфидные выделения, однако коррозионное воздействие не распространилось в подложку сквозь диффузионную зону; 1 — фаза $PtAl$; 2 — зона взаимной диффузии



с хорошим сопротивлением горячей коррозии может служить покрытие состава $Co-29Cr-6Al-0,3Y$, на поверхности которого несмотря на относительно высокое содержание хрома образуется оксид алюминия. Обычно с увеличением отношения концентраций хрома и алюминия стойкость к горячей коррозии возрастает, но одновременно несколько ухудшается сопротивление окислению. До сих пор, однако, остается неясным, повышают ли добавки активных элементов (например, Y и/или Hf), вносимые в покрытие для увеличения сопротив-

ления окислению, стойкость этого покрытия к горячей коррозии, но так как лопасти турбинных лопаток работают, как правило, в условиях, стимулирующих как окисление, так и горячую коррозию, то в состав современных, стойких к горячей коррозии оверлейных покрытий обычно входят и активные элементы.

Другой подход к разработке оверлейных покрытий, стойких к горячей коррозии, предполагает использование кремния либо в качестве верхнего слоя для двух- или многослойных покрытий [27], либо как главного окислительнообразующего элемента в покрытиях типа NiCrSi [28]. В литературе отмечается, что применение благородных металлов, например платины в покрытиях CoCrAlX, позволяет получать покрытия с прекрасным сопротивлением горячей коррозии в условиях морской среды [29]. Можно сделать вывод, что из всех оверлейных покрытий, защитные свойства которым придает присутствие на поверхности пленки оксида алюминия, наибольшей стойкостью к горячей коррозии обладают покрытия с максимально возможным для данного уровня механических свойств содержанием хрома, в которые, кроме того, для оптимизации служебных характеристик с учетом конкретной рабочей среды и конкретного типа подложки добавлены такие элементы, как иттрий, кремний, платина и гафний.

Деградация MeCrAlY покрытий при горячей коррозии характеризуется наличием сульфидов и оксидов в объеме покрытия (рис. 13.9). Как правило, появление таких обогащенных хромом сульфидов предшествует образованию внутренних оксидов, почти как в случае разъедания незащищенных суперсплавов без покрытий. В конце концов, однако, происходит обеднение покрытия такими необходимыми для образования защитной пленки окислительными элементами, как алюминий и хром, что приводит к разрушению покрытия.

Накопленный опыт по практическому применению некоторых MeCrAlY покрытий первого поколения свидетельствует о возможности их длительной эксплуатации; по скорости коррозионного разъедания такие покрытия, по крайней мере, не уступают платинированным алюминидным покрытиям [18]. За счет увеличения толщины покрытия, что возможно при использовании технологий нанесения оверлейных покрытий, достигается повышение долговечности деталей с покрытиями в коррозионных условиях. Таким образом, высокая экономи-

ческая эффективность применения оверлейных MeCrAlY покрытий, особенно для защиты деталей, работающих в условиях горячей коррозии при не слишком жестком термоциклировании, не вызывает сомнений.

Работоспособность в условиях низкотемпературной коррозии

Опыт показывает, что пленки оксида хрома и, возможно, диоксида кремния обеспечивают лучшую защиту от низкотемпературной горячей коррозии, чем пленка оксида алюминия. Большинство покрытий, которые были разработаны для защиты от горячей коррозии и окисления и защитные свойства которых обеспечиваются окислами из оксида алюминия, явно неэффективны для противодействия низкотемпературной коррозии [26]. Поэтому в данном разделе будут рассмотрены только такие покрытия, защитное действие которых обусловлено образованием окислов из оксида хрома или диоксида кремния и которые лишь недавно стали применяться для защиты от низкотемпературной коррозии.

Диффузионные покрытия. Известно, что некоторые применяющиеся в промышленности хромистые диффузионные покрытия способны эффективно противостоять низкотемпературной коррозии. Способность к быстрому образованию пленки Cr_2O_3 , обладающей хорошим сцеплением с поверхностью, по-видимому, является основным требованием для таких защитных покрытий. Чаще всего диффузионные хромистые покрытия, наносимые из засыпок, вследствие ограничений, накладываемых самим процессом осаждения, имеют достаточно небольшую толщину (0,038-0,051 мм). Однако вследствие того, что взаимная диффузия элементов при низких температурах невелика, толщина покрытия также может быть меньше, чем при высоких температурах, когда возможно быстрое обеднение покрытия элементами, обеспечивающими его защитные свойства, за счет их диффузии в подложку. Для получения хороших механических свойств также желательно иметь как можно более тонкое покрытие, так как покрытия с высоким содержанием хрома имеют более низкую пластичность и, следовательно, более склонны к растрескиванию.

Простые силицидные диффузионные покрытия несмотря на свою очень высокую эффективность в условиях низкотемпературной горячей коррозии, связанную с образованием окислов SiO_2 , в газовых турбинах не применяются из-за возможных

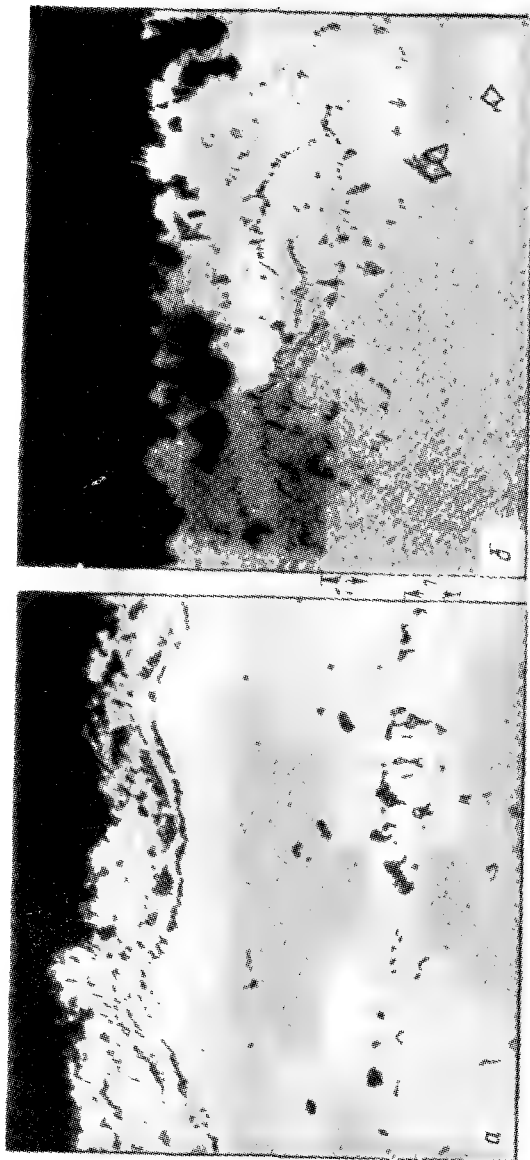


Рис.13.9. Разложение покрытия MCrAlY типа overlay в среде, вызывающей горячую коррозию; X450:
 а — после ~2800 ч службы в слабокоррозионной среде; видны признаки внутреннего окисления покрытия и небольшой слой, обедненный по β -фазе, однако сульфиды отсутствуют или их очень мало; б — после 1000 ч лабораторных испытаний при 871 °С в среде, вызывающей интенсивную горячую коррозию; идет активное образование наружной окисной пленки и продуктов внутреннего окисления (крупные темносерые островки), полностью удалена β -фаза, "внутренние" сульфиды (более светлые серые частицы) присутствуют и в покрытии, и в диффузионной зоне; 1 — зона взаимной диффузии

осложнений, вызываемых взаимной диффузией кремния из покрытия и никеля из подложки. Более перспективным для защиты суперсплавов представляется использование кремния в покрытиях в виде сложных силицидов (например, композиции Ti-Si [30] или обогащенных кремнием внешних слоев в двух- или многослойных покрытиях).

Оверлейные покрытия. В литературе описаны оверлейные покрытия с относительно высоким содержанием хрома (>30 % (по массе)), включая покрытия типа MeCrX [31] и MeCrAlY [32]; все они относятся к покрытиям, защитное действие которых обусловлено преимущественным образованием оксида хрома. Все покрытия из высокохромистых сплавов на основе кобальта, никеля и железа могут служить эффективной защитой против низкотемпературной горячей коррозии. Однако возможность локального повышения температуры некоторых областей лопастей лопаток газовых турбин в процессе работы требует защиты как от высоко-, так и от низкотемпературной коррозии, и поэтому предпочтение отдается высокохромистым покрытиям на основе кобальта [26].

Микроструктура типичных высокохромистых MeCrX покрытий, нанесенных плазменным напылением, похожа на структуру CoCrAlY покрытия (см. рис. 13.3, б), за тем лишь исключением, что наблюдаемые выделения в этом случае, вероятнее всего, представляют собой кобальт-хромовую σ -фазу, а не CoAl β -фазу. Рис.13.10 иллюстрирует работоспособность

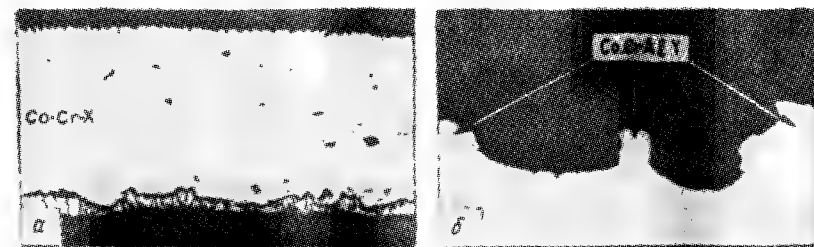


Рис.13.10. Типичный характер разложения двух покрытий типа overlay CoCrX (>40 % (по массе) Cr) и CoCrAlY (<30 % (по массе) Cr, в результате испытаний в камере сгорания в условиях низкотемпературной горячей коррозии при 732 °С, X100. Состав топлива: дизельное масло +1 % S +125 част./млн Na (как в морской соли) +784 см³/мин SO₂; давление воздуха и составе топлива — 60,1 атм, скорость газового потока — 24,4 м/с:
 а — покрытие CoCrX, после службы в течение 1021 ч; б — покрытие CoCrAlY, после службы в течение 64 ч

таких покрытий при стендовых испытаниях по сравнению со "стандартным" CoCrAlY покрытием [например, с содержанием $\text{Cr} < 30 \text{ м \%}$ (по массе)]. Как видно, CoCrX покрытие с более высоким содержанием хрома обладает значительно лучшим сопротивлением низкотемпературной точечной коррозии в условиях стендовых испытаний. В некоторых работах [31] отмечается, что алюминий может понизить стойкость таких покрытий к низкотемпературной коррозии, тогда как в других работах установлено, что высокохромистые CoCrAlY покрытия вполне применимы в некоторых случаях [32]. Такое кажущееся противоречие возможно связано с различными представлениями об ожидаемой коррозионной среде и, таким образом, с разными условиями испытаний. Можно сказать, что стойкость покрытия к низкотемпературной коррозии возрастает при появлении оксида хрома или диоксида кремния; покрытия, разработанные для защиты от горячей коррозии и окисления за счет образования оксида алюминия, менее подходят для этой цели.

Многие недавно разработанные стойкие к низкотемпературной коррозии покрытия в настоящее время проходят натурные испытания, результаты которых станут известны через несколько лет. Выделение низкотемпературной коррозии в особый вид коррозионного разъедания материала и связанное с этим начало работ по разработке специальных покрытий произошло совсем недавно, и данные о поведении таких покрытий в реальных условиях к моменту написания данной книги еще не были известны.

13.4. Теплозащитные барьерные покрытия

Теплозащитные барьерные покрытия относятся, вероятно, к самой многообещающей и стимулирующей новые разработки области исследований покрытий для суперсплавов за последние годы. Желание повысить коэффициент полезного действия и/или выходную мощность газовых турбин (для чего необходимо увеличить впускную температуру в турбине) является движущей силой для проявления интереса к любому способу повышения предельной температуры, в том числе и за счет преодоления ограничений, накладываемых материалами для высокотемпературных узлов и элементов. Применение тепло-

защитных барьерных покрытий как раз и предоставляет такую возможность.

Общая характеристика

Теплозащитные барьерные покрытия, или ТЗБП, представляют собой многослойную систему, которая состоит из изолирующего керамического внешнего покрытия (верхний слой) и металлического внутреннего покрытия (связующий слой) между керамикой и подложкой. В большинстве случаев верхний и связующий слои наносятся плазменным напылением; применяются также методы распыления и физического осаждения из паровой фазы с испарением электронным пучком. Как правило, толщина верхнего керамического слоя составляет 0,127-0,381 мм, а металлический связующий слой имеет толщину 0,076-0,127 мм. Микроструктура типичной системы показана на рис. 13.11.

Назначение керамического слоя — обеспечить тепловую изоляцию металлической подложки с тем, чтобы температура ее поверхности не превышала максимально допустимое значение. В зависимости от теплопроводности керамики, толщины

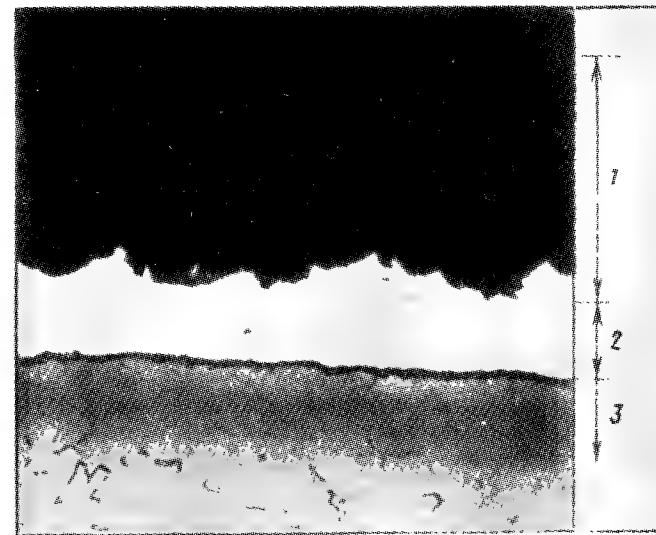


Рис. 13.11. Микроструктура типичного теплозащитного покрытия на подложке из никелевого суперсплава; $\times 200$:
1 — керамическое покрытие; 2 — металлическое покрытие-связка; 3 — суперсплав-подложка

покрытия и тепловых нагрузок на деталь, определяемых особенностями ее конструкции и системой охлаждения, градиент температуры по толщине покрытия может достигать нескольких сот градусов. В качестве керамического слоя часто применяется диоксид циркония (ZrO_2), имеющий очень низкую теплопроводность и достаточно высокий (для керамики) коэффициент термического расширения. Однако при нагреве выше $\approx 1170^\circ C$ в ZrO_2 происходит переход от моноклинной к тетрагональной структуре, сопровождающийся объемными изменениями в 4–6 %, которые могут приводить к отслаиванию керамического слоя от подложки. Исключить такие изменения можно путем сдвига фазового перехода в область более низких температур, вплоть до комнатных, за счет стабилизации тетрагональной фазы в ZrO_2 при добавках в него MgO , CaO , Y_2O_3 и оксидов других редкоземельных элементов. В настоящее время в ТЗБП как правило используют ZrO_2 , частично стабилизированный 6–8 % (по массе) Y_2O_3 .

Хотя верхний слой из диоксида циркония и обеспечивает прекрасную тепловую защиту, однако служить сколь-нибудь серьезным барьером для переноса кислорода он не способен. Основным назначением металлического связующего слоя, таким образом, является защита подложки от агрессивной внешней среды, так как интенсивное образование оксидов на границе раздела металл–керамика может вызывать отслаивание керамики. Шероховатость поверхностей как связующего металлического, так и верхнего керамического слоев, наносимых методом плазменного напыления, способствует их хорошей адгезии между собой за счет некоторого механического зацепления друг с другом. Первоначально большинство ТЗБП наносили с помощью плазменного напыления $MeCrAlY$ на воздухе; в настоящее время также применяется и плазменное напыление при низком давлении. По проблеме ТЗБП существует отличный литературный обзор последних работ [33].

Рабочие характеристика и надежность

Оксиды металлов по самой своей природе не способны выдерживать сколь-нибудь значительную деформацию. К сожалению, в ТЗБП действует множество источников деформации материала покрытия, связанных с наличием остаточных напряжений, возникающих уже в процессе нанесения покрытия, различием коэффициентов термического расширения керамики и метал-

лов, окислением и коррозией связующего слоя, фазовыми превращениями в керамике при термоциклировании и с градиентами температур в деталях, работающих в горячей зоне газовых турбин. Некоторые детали также подвергаются и чисто механическому деформированию в процессе работы. Как следствие, керамический слой очень часто приобретает склонность к отслаиванию непосредственно по границе раздела керамики с металлическим связующим слоем [34].

В связи с этим большое количество работ, выполненных за последнее время, было посвящено разработке таких технологий нанесения покрытий, которые позволяли бы получать менее чувствительную к деформации структуру керамического слоя и более стабильный, имеющий хорошие механические свойства слой металлического связующего покрытия, обладающего повышенной стойкостью в агрессивной окружающей среде. Это может быть достигнуто более жестким контролем за фазовой структурой свеженанесенного покрытия или же намеренным введением дефектов в покрытие во время его нанесения. Как было показано, фазовый состав свеженанесенного покрытия, от которого зависит работоспособность верхнего слоя, весьма чувствителен к составу и структуре исходного порошка [35], а также к изменениям параметров процесса плазменного напыления (температура подложки, расстояние от пушки до рабочего тела и т.п.). Введение дефектов в керамический слой осуществляется при строгом контроле за этими параметрами, что необходимо для получения требуемой пористости и/или желательного развития микротрещин в осаждаемом слое [36]. Определенную пользу в получении необходимой дефектной структуры приносят также некоторые технологические операции, проводимые уже после осаждения покрытия, в том числе отжиг и закалка [37].

Методы распыления [38] и физического осаждения из паровой фазы с испарением электронным пучком [5] применяются для создания сегментных структур, характеризующихся наличием множества мелких трещин, перпендикулярных поверхности подложки. Сетка таких трещин разбивает керамический слой на отдельные небольшие сегменты, что должно улучшать его деформационную стойкость; повышенная стойкость таких структур в условиях циклического нагружения подтверждается результатами испытаний.

Применение связующих слоев с повышенной окислительной

и коррозионной стойкостью также приводит к улучшению рабочих характеристик покрытия за счет выполнения ими роли защитного покрытия. Защитное действие связующего слоя дополняется такими способами обработки поверхности как лазерное глазурирование керамики или соответствующий выбор таких параметров процесса плазменного напыления перед его окончанием, которые приводили бы к формированию плотного поверхностного слоя, предотвращающего абсорбцию агрессивных солей [39].

Сферы применения

Промышленное применение ТЗБП в газовых турбинах до сих пор ограничено в основном неподвижными узлами в системах сгорания и отвода отработанного газа (то есть камеры сгорания и переходники). Значительное понижение температуры поверхности металла, достигаемое благодаря ТЗБП, позволяет исключить проблему деформации деталей за счет ползучести. Ограниченное применение ТЗБП нашли также и в других неподвижных деталях газовых турбин. Очень высокие потенциальные возможности, заложенные в ТЗБП, могут быть реализованы в случае, если удастся применить их для защиты неподвижных и вращающихся аэродинамических узлов газотурбин.

Перспективы использования ТЗБП на лопатках газовых турбин зависят от того, насколько успешным будут предпринимаемые в настоящее время усилия по улучшению характеристик и повышению надежности покрытий. При предельных эксплуатационных режимах температура поверхности лопаток (т.е. поверхности внешнего керамического слоя) будет превышать максимально допустимую рабочую температуру металла подложки, лежащей под покрытием, что делает постоянное наличие сплошного верхнего керамического слоя покрытия критически важным фактором. Таким образом, следует внимательно отнестись к необходимости проведения реалистичных циклических испытаний и особое значение при этом приобретают натурные испытания в двигателях. Пока что получено мало информации о результатах натурных испытаний лопаток с ТЗБП. Именно это и будет представлять наибольший интерес в ближайшие десять лет.

Заключение

Эволюция разработки покрытий для суперсплавов прошла путь от простых диффузионных алюминидных покрытий в начале 50-х гг. до MeCrAlY покрытий, и в настоящее время завершилась созданием теплозащитных барьерных покрытий. Металлические покрытия, такие как алюминидные и MeCrAlY покрытия с высоким содержанием алюминия, обеспечивают достаточно высокое сопротивление окислению при высоких температурах, а применение ТЗБП позволяет достичь наивысшей температуры сгорания топлива в турбине, недостижимой никаким другим способом. Применение, в случае необходимости, высокохромистых покрытий типа MeCrAlX и MeCrX вместе с алюминидными драгметаллов обеспечивает наивысшую стойкость к горячей и низкотемпературной коррозии. С помощью некоторых современных методов нанесения покрытий можно с хорошей воспроизводимостью получать высококачественные покрытия, содержащие в своем составе элементы с высокой химической активностью.

Разработка новых покрытий для суперсплавов будет активно продолжаться и в будущем. Вероятно, более интенсивно будут вестись работы по созданию надежных ТЗБП для лопастей турбинных лопаток. В связи с постоянным повышением рабочих температур турбин будут требоваться все более стойкие к окислению покрытия со все более высокой термоусталостной прочностью, а появление больших стационарных турбин, потребляющих извлекаемое из угля топливо, может потребовать создания вообще новых типов покрытий. Будут развиваться новые технологические процессы, такие как лазерное оплавление и плакирование или ионная металлизация распылением, но в то же время методы физического осаждения из паровой фазы с испарением электронным пучком, плазменного напыления при низком давлении и нанесения алюминидов диффузионным осаждением из насыпок, вероятно всего, останутся основными промышленными процессами нанесения покрытий.

И в будущем большое внимание будет уделяться оптимизации системы покрытия/подложка с целью достижения максимального защитного эффекта при минимальном влиянии на механические свойства подложки. Это будет стимулировать применение в качестве подложки материалов новых классов, таких как упрочненные волокнами суперсплавы, сплавы, упрочненные дисперсными оксидами, и т.д., что, в свою очередь, потребует, чтобы взаимодействие подложки с покрытием не влияло на стабильность упрочняющих фаз. И, наконец, такое же, если не большее, внимание должно уделяться проблеме испытания всех вновь разработанных покрытий. Особенно это относится к случаю относительно хрупких покрытий, таких как ТЗБП, когда термомеханические циклические испытания, применяемые для оценки циклической стойкости покрытий, должны быть как можно более близкими к реальности и, в то же время не быть чересчур жесткими, что может свести на нет все возможные преимущества таких испытаний. Как всегда, окончательное заключение о пригодности той или иной системы покрытия будет получено лишь после натурных испытаний в реальных условиях эксплуатации двигателя в рабочем режиме.

Глава 14. ВЫПЛАВКА И РАФИНИРОВАНИЕ

Л.В.Лербье

(Louis W.Lherbier, Cytemp Specialty steel Division, Pennsylvania)

14.1. Основные предпосылки

За прошедшие 40 лет усложнился химический состав суперсплавов, предназначенных для изготовления наиболее ответственных деталей газовой турбины, и получили применение все более совершенные и многоплановые производственные процессы их производства и обработки. Действительно, 1980-е гг. часто вспоминают, как "Век обработки". Есть, однако, технологический процесс, от которого зависит все остальное, — это выплавка. Работоспособность газотурбинного двигателя, определяемая качеством образующих его деталей, в высшей степени зависит от исходных качеств слитка. Процессы выплавки — это основа, предопределяющая возможность обеспечить высшее качество для дисков, валов, лопаток, камер сгорания и других ответственных деталей. Никакое легирование, управляемаяковка или усовершенствованная термическая обработка не смогут обеспечить производство надежной детали из некачественного слитка. Процесс или процессы выплавки были и останутся основным определяющим этапом в технологии производства суперсплавов [1].

Первые суперсплавы, которые в сущности были разновидностью аустенитных нержавеющей сталей, успешно выплавляли в электродуговых печах. Когда обнаружили, что добавки элементов, отличающихся высокой химической активностью, способны улучшить прочность при повышенных температурах, потребовалась разработка технологических приемов и оборудования для вакуумной индукционной выплавки; в 1950-х гг. наибольший вклад в это дело внесли "General Electric Company", "Special Metals" и "Universal Cyclops".

Возросшая потребность в суперсплавах и появление усовершенствованного вакуумного оборудования стали причиной

применения более крупных печей для вакуумной индукционной выплавки и производства более крупных слитков. Благодаря такой выплавке стало возможным изготовление более прочных и, следовательно, интенсивнее легированных материалов; но они тут же стали оказывать сопротивление человеческим желаниям, обнаружив высокую склонность к макро- и микросегрегациям в условиях "статической" разливки (в неподвижные изложницы). Это мешало немедленному использованию таких сплавов и вызвало к жизни приемы, которые сегодня известны, как "дуплекс процесс" ("duplexing"); в этих случаях отливки вакуумной дуговой выплавки используют в качестве расходного электрода в процессе вакуумного электродугового переплава или подвергают электрошлаковому переплаву. Подобное комбинирование процессов выплавки сводило к минимуму упомянутые кристаллизационные проблемы.

Большинство суперсплавов производят, комбинируя вакуумную индукционную выплавку с электродуговым или с электрошлаковым переплавом, — приемы, разработанные в 1950-х и 1960-х гг. Процессы переплава были усовершенствованы; управление ими позволило добиться хороших результатов в ограничении макросегрегации и снижении микросегрегации. Поскольку конструкторы двигателей требовали все новых улучшений качества, металлурги добились большей чистоты сплавов (ибо было показано, что повышение чистоты ведет к явному улучшению надежности вращающихся деталей). Сейчас, чтобы еще успешнее управлять главными процессами выплавки, стремятся выяснить возможности двойного вакуумного электродугового переплава с расходным электродом, а также рафинирования путем электронно-лучевого переплава на холодном поду или плазменного переплава. Это новые разработки, они сочетают различные процессы выплавки, чтобы достичь максимально высокого качества продукции.

Рис. 14.1 иллюстрирует взаимосвязь главных методов выплавки при производстве суперсплавов, а также некоторых наиболее перспективных разработок в этой области. Основными процессами были и остаются плавки вакуумно-индукционная (ВИП, VIM) и электродуговая (ЭДП, EFM) в сочетании с аргон-кислородной декарбюризацией (АКД, AOD). Метод ВИП применяют для выплавки большинства суперсплавов, прежде всего стареющих никелевых, содержащих значительные количества химически активных элементов. Су-

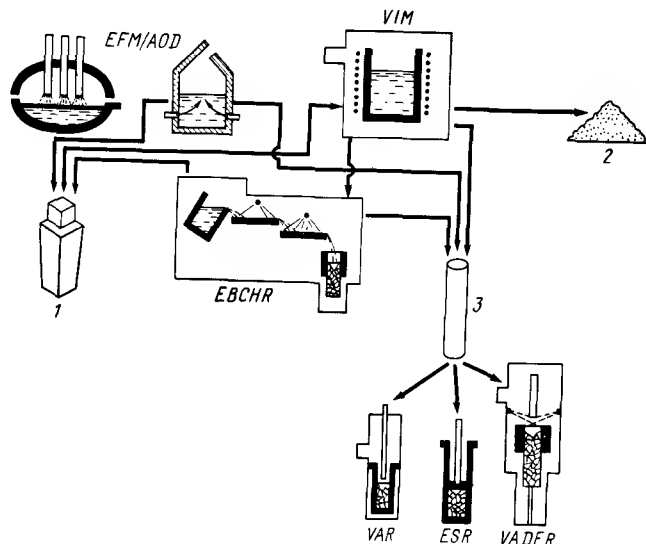


Рис.14.1. Взаимозависимость и взаимосвязь процессов выплавки суперсплава: 1 — слиток; 2 — порошок; 3 — электроды

персплавы другого типа, такие как твердые растворы на никелевой, железо-никелевой или кобальтовой основе, можно производить, сочетая процесс электродуговой выплавки с аргон-кислородной декарбюризацией. Главные процессы переплава — вакуумный электродуговой (ВДП, VAR) и электрошлаковый (ЭШП, ESR). В настоящее время проявляют интерес к процессу рафинирования методом электронно-лучевого переплава на холодном поду (ЭЛХПР, EBCHR), сулящему повышение чистоты продукта, и к вакуумному двухэлектродному электродуговому переплаву (ВДДП, VADER) — для измельчения зерна в микроструктуре отливок. Процессы выплавки в различных сочетаниях, представленных на рис.14.1, мы рассмотрим более подробно в соответствующих разделах данной главы. Сводка процессов выплавки ряда хорошо известных суперсплавов приведена в табл.14.1 [2].

Один из главных процессов, вакуумную индукционную плавку, можно использовать для производства разнообразной литейной продукции. Основной ее вид — электроды, предназначенные для вакуумного электродугового или электрошлакового переплава, и, в небольшом количестве, — для двойного вакуумного электродугового переплава. Можно производить и

Таблица 14.1. Основные процессы, используемые при выплавке суперсплавов

Процесс	Сплавы	Назначение продукта
ВИП	B-1900, 713C, MAR-M 246, R-41, IN-718, IN-100, R-95	В большинстве случаев используют для переплава с последующим изготовлением различных отливок или для распыления
ВИП/ВДП	IN-718, Waspaloy, IN-901, R-41, A-286, U-700, U-500, D-979	В основном используют при производстве заготовок дляковки и проката
ВИП/ЭШП	HX, H-188, N-155, L-605, IN-625, A-286	Главным образом получают плоские слитки-слябы для последующего проката
ЭДП/ВДП ЭДП/ЭШП	HX, L-605, N-155 IN-625, A-286, S-816	Обычно применяют при производстве проката в виде прутков или плоских изделий (в целях экономии)

простые слитки, но их выпускают в минимальных количествах, главным образом в виде слябов для получения плоского проката или заготовок, используемых при производстве изделий методом литья по выплавляемым моделям. Материал, полученный путем вакуумной индукционной плавки, можно также распылять, получая порошок, или подвергать рафинированию методом электронно-лучевого переплава на холодном поду, чтобы улучшить качество готовой продукции за счет снижения склонности к образованию сегрегаций и/или повышения чистоты. Другой главный процесс для производства суперсплавов, электродуговую плавку в сочетании с аргон-кислородной декарбюризацией, также используют для получения слитков и электродов. Объем прямого производства слитков ограничен, подавляющее количество материала выходит в виде электродов для последующего переплава. После переплава все слитки получают в круглом сечении; исключение составляет только электрошлаковый переплав, пригодный для производства и круглых отливок, и слябов. Переплавленный материал подвергают ковке, прокатке или различным видам горячей деформационной обработки для получения полуфабрикатов в виде сутунки, слябов или прутков. Нередко из плоских слитков, полученных после электрошлакового переплава, готовят листы, полосы и плиты.

Ясно, что для выплавки суперсплавов существует довольно много экономичных процессов, нередко они используются в рациональных комбинациях и позволяют получить продукцию

высокой надежности. Их отличает универсальность и многоплановость. В последующих разделах данной главы нам предстоит рассмотреть эти процессы применительно к оборудованию и технологическим операциям, металлургическим реакциям, преимуществам и ограничениям, а также основным направлениям развития, которые диктуются современными и будущими требованиями к материалам.

14.2. Основные процессы выплавки

Вакуумная индукционная плавка

Оборудование и технологические операции. Вакуумная индукционная плавка — это метод, при котором просто используют индукционную печь, поместив ее для этого в вакуумную камеру и обеспечив возможность без нарушения вакуума выпускать металл из печи и осуществлять его заливку в соответствующие формы. Если не принимать в расчет необходимости применения специальной облицовки (футеровки), способной работать в условиях вакуума, а также устройств для дистанционного управления, то окажется, что операция выплавки очень мало отличается от таковой в условиях открытой выплавки в высокочастотной индукционной печи.

Емкость вакуумных индукционных плавильных печей колеблется в диапазоне от 1 до 60 т, но главные их составные части по существу остаются неизменными. Устройство печи для подобного производства представлено схематически на рис. 14.2. Печь помещена в водоохлаждаемый металлический

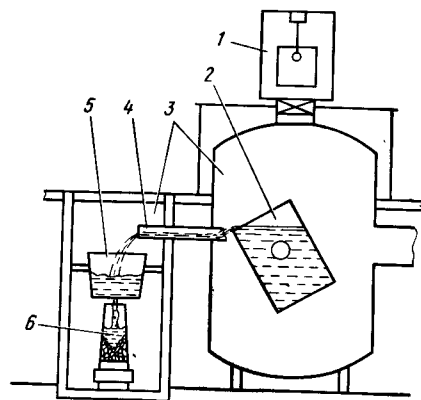


Рис. 14.2. Схема вакуумно-индукционной плавильной печи:
1 — загрузочный колокол; 2 — индукционная печь; 3 — вакуумная камера; 4 — желоб; 5 — ковш; 6 — изложница

контейнер, размеры и форма которого определяются требованиями производства. Сегодня большинство крупномасштабных печей представляет собой трехкамерный агрегат. В одной из камер помещена сама печь, в другой — изложницы и механизмы для управления ими, а в третьей — устройства для загрузки шихтовых материалов. Система вакуумирования малых печей состоит из механических форвакуумных насосов, понижающих давление в камере от атмосферного до 1 мм рт. ст., и диффузионных насосов эжекторного типа, понижающих давление до рабочего диапазона, близкого к 10^{-2} мм рт. ст. При переходе к более крупным печам используют паровые эжекторы, справляющиеся с большей газовой нагрузкой; в таких агрегатах не редкость установка из двоянной ступенчатой системы насосов. Фактор слеживания шихтовых материалов не позволяет заранее, до начала плавки загружать одновременно полностью всю шихту. Поэтому требуются устройства, позволяющие вводить главные легирующие добавки непосредственно в процессе плавки без нарушения вакуума. Легче всего этого достигают с помощью отдельной вакуумной камеры, из которой и производят засыпку шихтовых материалов. Для работы с малыми печами эта операция не составляет серьезной проблемы. Но для крупных печей, снабженных загрузочными устройствами разнообразной конструкции, скорость засыпки шихты оказывается очень важным фактором, поскольку должна быть согласована со скоростью плавления, присущей данной индукционной системе.

При изготовлении большинства суперсплавов требуется комплексное управление содержанием нескольких (от 8 до 20) элементов с целью удержать его в узких пределах или не выпустить за максимальный допустимый уровень. Чтобы выполнить эти требования, необходимы крайняя аккуратность в расчетах шихты и приготовлении навесок, высококвалифицированная прогнозная оценка "степени удержания" различных элементов в готовом сплаве. Содержание многих легирующих элементов, например углерода, циркония и бора должно быть весьма малым, и его по различным причинам также нужно поддерживать в заданных узких пределах. При составлении шихты очень важно правильно подобрать соотношение первичного шихтового материала, лома и возврата (данного сплава, пущенного в переплав). Это одно из критических условий успеха в достижении заданного состава сплава.

Обработка и рециркуляция лома стала самостоятельным видом промышленной и коммерческой деятельности. Занятые ею лица по определенной методике собирают, чистят и подвергают специальной упаковке лом суперсплавов, предназначенный для использования при вакуумной индукционной плавке. Предприятия, выплавляющие суперсплавы, сами тщательно сортируют и многократно используют лом. Некоторые из них даже подвергают свой лом предварительному рафинированию, чтобы перевести его в состояние наиболее пригодное для шихтовки. Лом очень тщательно дозируют, когда смешивают с компонентами первичного использования при составлении шихты; а при изготовлении сплавов, предназначенных для некоторых особо ответственных деталей газовой турбины, вводят специальные ограничения на количество употребляемого лома. Мероприятия по регулированию качества предусматривают обязательную выборочную проверку лома и вакуумную плавку его представительных образцов. Эти требования привели к тому, что производители лома разработали оборудование с разнообразными и очень высокими характеристиками в отношении выплавки и химического анализа материалов.

К числу первичных шихтовых материалов относятся электролитический никель, железо, ниобий, хром, кобальт и марганец, а также армко-железо, никелевые окатыши и скругленные обрезки вольфрама и молибдена. Используют и некоторые ферросплавы, позволяющие сохранить в плавке достаточно большое содержание железа [2]. При вакуумной выплавке применяют главным образом феррохром, ферромolibден и феррониобий. В определенных случаях удается пользоваться прессованными и спеченными металлическими брикетами, например брикетами молибдена. Почти никогда не применяют для шихтовки рыхлые порошки, поскольку есть опасность дополнительных (непредсказуемых) потерь с недопустимым нарушением заданного химического состава, а также потенциальная опасность повредить механические вакуумные насосы.

Выбор сырьевых материалов и практические мероприятия по выполнению плавки определяются техническими и экономическими задачами, которые должны быть решены с помощью данного выплавляемого материала. Типичная плавильная практика заключается прежде всего в откачке системы до нужного вакуума и достижения удовлетворительной скорости

натекания. Затем включают питание и начинается плавка. Если исходную шихту готовят из чистых шихтовых материалов, в нее вводят элементы с невысокой химической активностью и углерод в количестве, достаточном для раскисления шихты в процессе расплавления. Если шихта приготовлена из лома, ее компоненты должны присутствовать в соотношениях, обеспечивающих заданный конечный химический состав сплава, а количество лома, содержащего химически активные элементы, должно быть тщательно дозировано. Если предстоит смешанная плавка (чистые компоненты и лом), надо предусмотреть присутствие в шихте химически активных элементов. Основа, образованная чистыми компонентами, должна быть отрафинирована до введения очищенного лома, вслед за этим можно вводить легирующие элементы. Постоянная проверка скорости натекания позволяет оценить, как развиваются и завершаются реакции раскисления и рафинирования.

Когда рафинирование расплавленной основы завершено, добавляют летучие элементы. Чтобы улучшить условия восстановления, можно воспользоваться инертным газом, вводя его под некоторым парциальным давлением. Чтобы убедиться в соответствии состава плавки заданному паспортному составу, отбирают соответствующие химические пробы. Обычно для очень точной доводки состава практикуют добавление легирующих малыми порциями. После того как температура расплава приведена к уровню разлива, приступают к выпуску металла. В зависимости от размера печи конечный продукт выплавки может меняться от крупных электродов, предназначенных для вакуумного электродугового или электрошлакового переплава, до маломерных отливок, соответствующих широкому ассортименту изделий точного литья.

Металлургические реакции. При вакуумной индукционной плавке раскисления достигают главным образом с помощью углерода, присутствующего в шихте и вступающего в реакцию с кислородом. При этом образуется газообразная окись углерода, удаляемая в результате вакуумирования системы [3]. Стадия этого бурного "углеродного кипения" постепенно переходит в стадию десорбции, на которой давления СО уже не достаточно для зарождения пузырьков. Поэтому теперь СО будет образовываться только на поверхности расплава и десорбироваться с нее в вакуумируемое пространство.

во. Окончательное содержание кислорода зависит от продолжительности стадии десорбции и стойкости материалов тигля. В описанном режиме можно снижать содержание кислорода до 0,002 % (по массе) (20 частиц на млн.).

При отсутствии сильных нитридообразователей и тщательном отборе сырьевых материалов для основной шихты удаление азота происходит на стадии интенсивного "углеродного кипения"; затем интенсивность выхода азота снижается и достигает некоторого установившегося уровня. Растворимость азота в расплавах невелика, но суперсплавы часто содержат хром, алюминий, титан, ниобий и ванадий, эти элементы образуют стойкие нитриды и очень затрудняют удаление азота путем вакуумирования. Содержание азота в суперсплавах поддерживают на уровне, меньшем 0,009 % (по массе). Дальнейшее снижение этого уровня требует более длительных обработок, и это уже непрактично.

Теоретическими расчетами показано, что сера не должна испаряться при вакуумировании. Ее устранения можно достигать через посредство летучих соединений, но реакции их образования идут чрезвычайно медленно. Повышение скорости десульфурации происходит при снижении содержания кислорода. Очень действенно применение извести (CaO), однако сильное сокращение долговечности огнеупоров, вторичное восстановление серы и наличие шлакового слоя, который является действенным барьером для рафинирования, делает такой способ десульфурации непривлекательным в условиях вакуумной индукционной плавки [4]. Эффективным средством удаления серы оказались добавки марганца и редких земель. Однако необходимо тщательно регулировать и снижать остаточную концентрацию этих элементов в сплаве, чтобы предотвратить их нежелательное влияние на горячую деформируемость или прочие механические свойства.

Вакуумная индукционная плавка идеальна для удаления таких малых вредных примесей, как свинец, селен, медь, висмут и теллур, эти примеси обладают высоким давлением пара. Индукционное перемешивание выносит элементы, участвующие в реакциях, на поверхность раздела расплав-вакуум, где и могут происходить реакции рафинирования. К счастью, сравнительно высоким давлением паров отличается большинство малых вредных примесей, так что дистилляция по ним в условиях вакуумной плавки проходит успешно. Такие малые

примеси, как мышьяк, олово и сурьма, удалить вакуумированием не удастся, так что регулировать их содержание опять-таки приходится тщательным подбором шихтовых материалов.

Постоянные неприятности возникают из-за попадания кислорода (или оксидов) в расплав вследствие его реакций с огнеупорной футеровкой печи. Металл, выплавляемый вакуумным индукционным методом, может захватывать значительное количество кислорода в результате диссоциации (разложения) огнеупоров. Затем этот кислород вступает в реакцию с активными элементами в расплаве и образует первичные оксидные включения. Один из подходов к снижению масштабов разложения огнеупоров и сопровождающего этот распад захвата кислорода и металлов жидким сплавом заключается в том, чтобы использовать самые стойкие из существующих огнеупоров. Однако и у самых стойких есть свои недостатки. Поэтому практически во всех плавильных установках в качестве огнеупоров продолжают использовать MgO , ZrO_2 , Al_2O_3 и их смеси. Единственным "решением" этой проблемы сегодня является следование наиболее удачной и успешной практике. Это значит, что надо сводить к минимуму длительность контакта с расплавленным металлом при высоких температурах, избегать присутствия коррозионно-активных слоев и пленок, пользоваться плотными кирпичными кладками и тщательно выбирать огнеупоры только высокого качества и высокой плотности.

Плавка в электропечах

Оборудование и процедуры. Выплавка с помощью электрических печей представляет собой основной метод производства нержавеющей и специальных легированных сталей, а также отдельных суперсплавов. Используя некоторые виды лома и сырьевых материалов, при такой выплавке получают высококачественную продукцию. Печь состоит из огнеупорной оболочки, в которую загружают шихту; последнюю нагревают с помощью электрической дуги, возникающей между шихтой и графитовыми электродами. Добавляют флюсы, чтобы удалять примеси и восстанавливать легирующие элементы в жидком шлаке, покрывающем ванну. Примеси выводят в виде газов или с жидким шлаком. Расплавленный металл разливают в слитки, предназначенные для последующей обработки давле-

нием, или для использования в качестве электродов при переплаве с целью дальнейшего рафинирования и/или получения новых слитков с улучшенной структурой. Сама по себе выплавка в электродуговых печах не обеспечивает суперсплавов качества, которого требуют особо ответственные изделия. В сочетании с аргон-кислородной декарбюризацией этот метод выплавки может в некоторых случаях обеспечить свойства, необходимые для дальнейшего переплава.

Метод аргон-кислородной декарбюризации был разработан как приложение к процессу выплавки в электродуговой печи. После окончания выплавки расплавленный металл с помощью разливочного ковша переносят в сосуд для аргон-кислородной декарбюризации, где производят рафинирование и окончательную доводку сплава до заданного химического состава в соответствующих оптимальных условиях. Поместив расплав в сосуд, к нему добавляют известь и начинают углеродную продувку (ее начинают смесью аргона с кислородом в отношении один к трем). Смесью вдувают через сопла, расположенные в боковой стенке поблизости от дна сосуда. При обработке сплавов некоторых марок вместо аргона можно применять азот. Продолжительность продувки и соотношение газов в смеси на различных стадиях процесса определяют в соответствии с исходным составом расплава, интенсивностью вывода углерода, заданными температурами. В процессе продувки газы вступают в тесный контакт с расплавом по всему объему последнего и вызывают "перекатывающее" движение и "промывку" шлака и металла.

В отношении нержавеющей стали аргон-кислородная декарбюризация особенно благоприятна, поскольку приводит к окислению преимущественно углерода, а не хрома. Причина в том, что парциальное давление СО оказывается все время пониженным, коль скоро образование СО происходит в присутствии аргона. Почти полного восстановления хрома и других окисленных элементов из шлака достигают в результате введения добавок кремния и извести в совокупности с перемешиванием расплава потоками вдуваемого аргона. После выполнения последнего анализа на химический состав проверяют соответствие температуры условиям выпуска и плавку выпускают.

Подобно аргон-кислородному методу, вакуум-кислородная декарбюризация смещает равновесие в "конкурентном стрем-

лении" хрома и углерода к окислению в пользу окисления последнего. Причина вновь в понижении парциального давления СО, но в данном случае — благодаря вакууму. Обычно кислород поддувают на поверхность ванны при сохранении вакуума, чтобы вызвать усиленную декарбюризацию. Иногда используют вспомогательные средства для подогрева ванны. Еще одно видоизменение процесса — пробуюлькивание аргона сквозь ванну с помощью пористой пробки в процессе и после кислородного наддува, опять-таки без снятия вакуума. Однако при производстве большинства хромосодержащих сплавов дуплекс-процесс с использованием электродуговой печи определенно ориентирован на аргон-кислородную декарбюризацию. А вакуум-кислородный процесс часто может быть полезен в тех случаях, когда требуется низкое содержание водорода или необычно низкий уровень совместного содержания углерода и азота.

Преимущества и недостатки

Вакуумная индукционная плавка. Преимуществом этого вида выплавки является то, что он лучше всех остальных известных методов позволяет управлять химическим составом в части сохранения нужных легирующих добавок и удаления нежелательных примесей. Расплав не контактирует с атмосферным водородом, кислородом и азотом. Из-за низкого давления некоторые реакции идут быстрее или достигают своего полного развития с большей вероятностью, нежели при атмосферном давлении. Индукционное перемешивание помимо гомогенизации расплава непрерывно переносит химически активные элементы на поверхность раздела расплав-вакуум, где и совершаются необходимые реакции рафинирования. Происходит активное улетучивание газообразных и малых примесей; это улучшает механические свойства большинства суперсплавов.

У вакуумно-индукционного способа выплавки есть недостатки, которые заставляют на пути к конечному продукту осуществлять операции дополнительного переплава. Это приходится делать главным образом с целью понизить степень сегрегации компонентов сплава и улучшить структуру слитка, управляя ее формированием в процессе кристаллизации. Другая проблема — эрозия огнеупоров; их реакция с распла-

вом может отрицательно сказаться на чистоте последнего из-за роста концентрации оксидных включений.

Электродуговая плавка и аргон-кислородная декарбюризация

Главное преимущество этого дуплекс-процесса заключается в том, что он позволяет использовать феррохром с повышенным содержанием углерода (шихтовый хром). В результате такого сочетания повышается качество металла, выплавленного в электродуговой печи, снижается стоимость слитков, повышается производительность. И все это не только благодаря декарбюризации, ибо процесс позволяет получать слитки с пониженным содержанием серы, азота, водорода и кислорода. Активное перемешивание обеспечивает полный и тесный контакт металла со шлаком, создавая этим техническую основу для устранения указанных нежелательных примесей. В результате стали получаются чище, а более высокая внутренняя чистота (измеренная в соответствии со стандартами на микрзагрязненность) обуславливает улучшенную деформируемость, качество поверхности и коррозионную стойкость. Однородность плавки по химическому составу обеспечена высокоэффективным перемешиванием под действием инжектируемых газов. Указанные возможности управлять процессом и добиваться однородности продукта позволяют очень точно проектировать химический состав материалов, предназначенных для тех или иных видов специального назначения.

По отношению к выплавке суперсплавов рассматриваемый дуплекс-процесс обладает тем недостатком, что не позволяет эффективно регулировать содержание химически активных элементов из-за открытости расплава воздействию воздушной атмосферы. Поэтому процесс не приемлем для производства суперсплавов, в которых необходимо сохранять и тщательно дозировать высокие концентрации химически активных элементов или обеспечивать низкое содержание газовых примесей. Другое ограничение, также связанное со спецификой суперсплавов, — это ограниченная долговечность огнеупоров; это затруднение требует ряда практических защитных мер, коль скоро речь идет о производстве суперсплавов.

14.3. Процессы переплава и рафинирования

Вакуумный электродуговой переплав

Оборудование и процедуры. Задача этого самого старого промышленного процесса переплава заключается в том, чтобы производить высококачественные слитки, управляя их затвердеванием и повышая чистоту. Рынок, созданный газотурбинным двигателем в 1950-х гг., дал толчок развитию данного процесса, поскольку преимущества вакуумной очистки и кристаллизации с принудительным охлаждением стали очевидными. Продолжающийся рост рынка суперсплавов в сочетании с постоянным совершенствованием процесса сделали его главным процессом переплава в мире.

Исходным материалом служит литой и кованный электрод, полученный в результате предшествующего процесса (плавки в электродуговой печи с последующей аргон-кислородной декарбюризацией или в вакуумной индукционной плавке). Схема процесса представлена на рис. 14.3. Слиток постепенно вырастает в водоохлаждаемой медной изложнице, по мере того как электрод медленно оплавляется. Необходимое тепло поставляется электроэнергией. Постоянный ток подают от

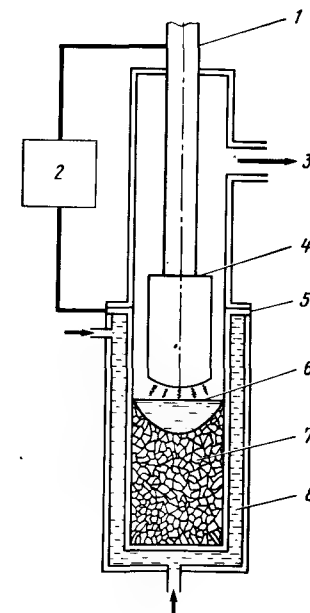


Рис. 14.3. Схема печи для вакуумно-дугового переплава:

1 — держатель; 2 — источник электроэнергии; 3 — вакуумная система; 4 — электрод; 5 — тигель; 6 — металлическая ванна; 7 — затвердевший слиток; 8 — водяное охлаждение

выпрямителей при измеряемом напряжении от 20 до 30 В, соответствующем рабочему току от 5000 до 30000 А. Обычно используют прямую зависимость с отрицательным полюсом на электроде и положительным на массе тигля. Плавку, как правило, ведут под вакуумом, но при необходимости может быть использовано некоторое парциальное давление азота или аргона, чтобы сохранить в материале элемент "газовый" или обладающий высокой упругостью пара.

Вакуумная электродуговая плавка обычно начинается с удара дугой по небольшому объему металлической стружки, помещенной на поду изложницы. По мере того как прогрессирует плавление, подаваемую мощность увеличивают до некоторого заданного уровня, определяемого необходимой скоростью плавления. Условия, определяющие скорости плавления и кристаллизации слитка, устанавливают в зависимости от типа сплава и размеров слитка. Скорость затвердевания существенно ниже, чем в случае обычной статической кристаллизации в связи с необходимостью предотвращать ликвацию. Перед окончанием плавки мощность постепенно снижают, чтобы сформировать прибыльную часть и свести к минимуму размер усадочной раковины. По завершении плавки дают охладиться всему узлу и извлекают его из плавильной установки; затем изложницу стягивают со слитка. В зависимости от типа сплава и размера слитка охлаждение может производиться либо на воздухе, либо замедленно, либо в режиме отжига.

Главными компонентами установки для вакуумного электродугового переплава являются источник энергии, тигельный агрегат, вакуумные насосы и система управления [5]. В качестве источников электроэнергии могут быть использованы и дроссели насыщения, и кремниевые выпрямители. В любом случае цель заключается в том, чтобы обеспечить работу печи на максимальном желаемом энергетическом уровне при непременно стабильных характеристиках дуги. Очень часто плавление развивается в условиях близких или соответствующих режиму короткого замыкания, и система должна быть способна устранить этот мгновенно возникший режим короткого замыкания, восстановить дугу и вернуть к действию заданный режим работы агрегата.

У большинства установок вакуумно-дугового переплава механические насосы при содействии вентиляторов

устройств понижают давление примерно до 200–500 мкм, после чего вступают диффузионные насосы и снижают давление до уровня 1–5 мкм, соответствующего условиям плавки. Такая последовательность событий обычно поддерживается автоматически, так что газы, освобождающиеся в процессе плавки, могут быть должным образом эвакуированы. Слишком газящие электроды могут подчас перегрузить систему откачки и destabilизировать дугу, вызвав эффект "свечения", способный снизить качество конечного продукта.

Важным аспектом управления процессом является поддержание постоянной заданной длины дугового промежутка между электродом и слитком [6]. От величины дугового промежутка существенно зависят тепловые потери, форма ванны и качество поверхности слитка. Следовательно, приводной механизм электрода должен быть настолько чувствительным, чтобы поддерживать необходимую длину дугового промежутка и предотвращать внезапные изменения в положении электрода. Обычно в процессе плавки длину дугового зазора поддерживают на уровне 19 мм или менее. Часто при таком режиме металлические капельки образуют мостик между электродом и слитком. Падение напряжения, сопровождающее возникновение такого "мостика", известно как "капельное замыкание" ("drip-short"); когда это падение напряжения должным образом настроено на временные и частотные характеристики управляющей системы, оно становится самой употребительной мерой для длины дуги при коротких дуговых промежутках. Итак, вакуумно-дуговой переплав может оказаться нестабильным процессом; обычно его ведут в режиме управляемого короткозамкнутого контура, но он может быть очень чувствительным к качеству электрода, колебаниям давления и устойчивости управляющей системы.

Еще два фактора, которые приходится регулировать при вакуумно-дуговой плавке, — это эффекты магнитного поля и упомянутая скорость плавления электрода. Поскольку в установке использован постоянный ток, возникновение сильных магнитных полей нельзя считать необычным явлением. Эти поля могут концентрироваться поддерживающей стальной рамой и взаимодействовать с током в расплавленной ванне, вызывая перемещение жидкого металла и влияя на стабильность дуги. И то, и другое явление может стать причиной возникновения кристаллизационных дефектов. Принимают все

возможные меры для создания таких конструкций печей, при которых ток распределяется коаксиально, а магнитные поля ослабляются до минимального уровня.

Важность скорости плавления электрода как меры скорости кристаллизации слитка признали давно, однако попытки управлять ею, измеряя перемещение электрода, оказались неэффективными и ненадежными. Сначала управлять плавлением пытались, регулируя положение электрода по возникновению "капельного замыкания", затем путем воздействия на скорость выгорания электрода изменением силы тока; руководством к этому изменению служили измерения веса электрода с помощью силоизмерительной ячейки. При таком подходе основные трудности возникали из-за неравномерной плотности материала (т.е. из-за усадочной раковины), это состояние часто имеет место у литых электродов. При вакуумной индукционной выплавке не удается получать электроды с надежно обработанной прибылью, — слишком малый диаметр и большая длина отливки чреваты значительной усадкой, — усадочной раковинной и пористостью. Чтобы решить проблему управления скоростью плавления, большинство установок вакуумно-дугового переплава оборудовали силоизмерительными устройствами, которые непосредственно измеряют массу электрода.

Металлургические реакции. Суперсплавы имеют сложный химический состав и часто содержат до 20 легирующих элементов. Надежность этих материалов в высшей степени зависит от того, насколько содержание каждого из них отвечает оптимальному. Следовательно, возникает вопрос, насколько сильно вакуумно-дуговой переплав изменяет химический состав исходного (после вакуумной индукционной плавки) электрода. Многолетний опыт показал, что вакуумно-дуговой переплав оказывает очень малое или вовсе не оказывает влияния на содержание основных легирующих элементов суперсплава. Проводили углубленный химический анализ слитков, полученных в результате вакуумно-дугового переплава (при анализе учитывали и содержание и распределение химических элементов в структуре слитка). Было показано, что главные компоненты — никель, хром, молибден, вольфрам и ниобий присутствуют в заданных концентрациях и равномерно распределены в объеме слитка. Анализ на элементы с большей химической активностью — алюминий и титан, а также эле-

менты, присутствующие в минимальных количествах, — кремний, сера, фосфор, дал аналогичные результаты, их содержание после вакуумно-дугового переплава изменялось незначительно.

Вакуумно-дуговой переплав осуществляется под вакуумом, поэтому нельзя забывать о возможных потерях элементов с высокой упругостью пара. Однако многие из этих элементов представляют собой "сорные примеси", способные, если присутствуют в достаточных количествах, оказывать пагубное влияние на свойства сплава; иными словами, удаление таких элементов, как свинец, висмут, олово, мышьяк и цинк, является благоприятным событием. Но опасность потерь в таких летучих элементах, как марганец и медь в сплавах, где их содержание строго определено, требует некоторых изменений в практике вакуумно-дугового переплава. В этих случаях плавку ведут под некоторым парциальным давлением азота или аргона, либо заблаговременно оптимизируют исходный химический состав электрода. Важно понимать, что вакуумно-дуговой переплав не был предназначен для удаления летучих элементов. Следует помнить и то, что эти элементы, даже если они полезны в том или ином отношении, понижают стабильность дуги. Когда же они образуют мощный конденсат на стенках изложницы, происходит серьезное ухудшение качества поверхности слитков.

Считается, что газовые примеси (кислород, водород и в некоторых случаях азот), присутствующие в составе суперсплавов и сталей после переплава, оказывают вредное влияние на свойства этих материалов. К счастью, вакуумно-дуговой переплав дает превосходную возможность понизить содержание этих примесей, особенно содержание кислорода и водорода. Выделение СО в условиях вакуумно-дугового переплава играет сложную и не вполне понятную роль, правда некоторое "раскисление" углерода должно приводить к снижению концентрации кислорода в сплаве. Водород, благодаря своей химической природе и условиям плавки, удаляется легко. Азот тоже удается удалять, однако не в столь большой степени, как остальные два газа. Образование стойких нитридов мешает удалению большого количества (или вообще предотвращает удаление) азота в газообразном состоянии. Вывод азота из суперсплавов в процессе вакуумно-дугового переплава связан с флотацией нитридов на поверхность жид-

кой ванны и, следовательно, постепенным их отходом к поверхности слитка.

Включения наличествовали в материалах вакуумно-дугового переплава с самого начала его применения; они присутствуют в настоящее время и будут присутствовать в будущем. Вообще говоря, эти включения нежелательны, ибо было показано их вредное влияние на свойства материала. Это стало особенно ясно недавно, после того как обнаружили ухудшение характеристик малоциклового усталости материалов, загрязненных включениями. Опыт показывает, что с применением вакуумно-дугового переплава чистота материалов по включениям все-таки улучшается. Однако некоторые крупные включения, появившиеся в материале еще на стадиях изготовления электрода, в ряде случаев могут быть обнаружены. Поскольку металл лишь кратковременно подвергается воздействию низкого давления и высокой температуры, большинство включений оксидного типа, по-видимому, скорее физически удаляется на поверхность ванны, нежели исчезает за счет диссоциации оксидов. Полагают, что флотируемые оксидные включения в конечном счете перемещаются на край ванны в зону, известную под названием "корона". Обнаружили, что эта зона представляет собой скопления у стенок изложницы и содержит агломерированные массы из оксидных и нитридных включений. Хотя очистительная роль вакуумно-дугового переплава по отношению к включениям является признанной, этот процесс не излечивает полностью от всех загрязнений, так что степень улучшения чистоты по-прежнему остается функцией чистоты исходных электродов.

Особый случай представляют сульфидные включения. В процессе вакуумно-дугового переплава сера не устраняется, поэтому проблему приходится решать путем оптимального отбора сырьевых материалов прежде всего в процессе вакуумной индукционной выплавки. Задача заключается в сохранении содержания серы в электродах на уровне настолько низком, чтобы предотвратить ее вредное влияние на свойства конечного материала, особенно на высокотемпературную пластичность. Разработаны некоторые процессы, направленные на снижение уровня серы в процессе вакуумной индукционной выплавки, однако наилучшей процедурой все-таки представляется отбор низкосернистого сырья и/или связы-

вания серы последующими добавками типа магния или различных редкоземельных элементов.

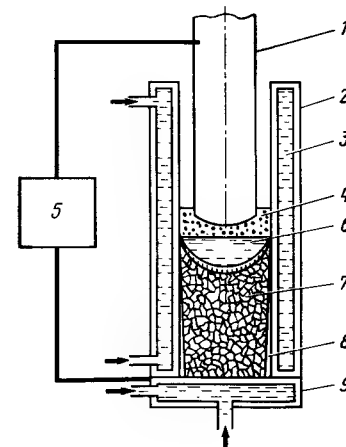
Электрошлаковый переплав

Оборудование и процедуры. Задача электрошлакового переплава заключается в производстве высококачественного материала путем химической очистки и управляемой кристаллизации. Сведения о процессе появлялись, начиная с 1930-х гг. Однако лишь в конце 1950-х возникло ограниченное производство (единственное предприятие), и на рынке газотурбинных материалов появился продукт, альтернативный продукту вакуумно-дугового переплава. Успех был малозначительным, и дальнейшее развитие событий стало известным в середине 1960-х в виде работ, выполненных в России. Но только к концу 1960-х — началу 1970-х процесс электрошлакового переплава стал жизнеспособным методом производства суперсплавов. С тех пор значение и масштабы применения процесса возрастали; большая часть этого производства, примерно две трети, сосредоточена в бывшем Советском Союзе.

Схематически процесс электрошлакового переплава изображен на рис. 14.4. Он заключается в создании слитка в результате переплава литого или ковального электрода, погруженного в расплавленный шлак. Необходимое тепло поставляется электроэнергией. Обычно плавку выполняют в воздушной среде. Слиток постепенно вырастает в водоохлаж-

Рис. 14.4. Схема печи для электрошлакового переплава:

1 — электрод; 2 — тигель; 3 — водяное охлаждение; 4 — шлаковая ванна; 5 — источник электроэнергии, трансформатор или выпрямитель; 6 — металлическая ванна; 7 — твердый слиток; 8 — шлаковая оболочка; 9 — поддон



даемой медной изложнице по мере того, как электрод медленно оплавляется в расплавленном шлаке. Выделение тепла контролируется электросопротивлением шлака. Источник энергии в данном процессе универсальный, может быть использован постоянный ток с прямой или обращенной полярностью, а также однофазный или многофазный переменный ток. Чтобы повысить качество продукта, наиболее современные печи эксплуатируют как установку однофазного переменного тока. Обычно используют переменный ток с напряжением 40–50 В и силой от 5000 до 30000 А.

Процесс электрошлакового переплава запускают, наливая горячий жидкий шлак в медный тигель или зажигая электрическую дугу между электродом и металлической стружкой на подине изложницы и расплавляя тем самым первые порции шлака, помещенного в изложницу. Эти две процедуры известны соответственно как старт с горячим и холодным шлаком; обе они используются в промышленных установках в условиях промышленного производства. Плавку проводят при регулируемом напряжении; о скорости плавления судят по силе тока, а о скорости подачи электрода — по уровню напряжения. Когда плавление электрода близится к завершению, на слитке формируют прибыльную наставку, чтобы устранить усадочную раковину. Дав достаточно времени для затвердевания шлака, слиток разрезают. В зависимости от типа сплава и размеров слитка последний охлаждают на воздухе, подвергают медленному регулируемому охлаждению или отжигу.

Главные компоненты установки, обеспечивающей процесс электрошлакового переплава, — это источник электропитания, тигельный узел и системы управления [5]. Рабочая среда и шлак не относятся к оборудованию в собственном смысле этого слова, но их необходимо принимать в расчет и соответствующим образом регулировать. Обычно для энергопитания печей электрошлакового переплава применяют источник непрерывно регулируемого переменного напряжения с частотой 60 Гц, который представляет собой сердечник насыщения, питающийся от тиристора и обеспечивающий работу первичной обмотки однофазного водоохлаждаемого понижающего трансформатора. Обычно такой трансформатор обеспечивает однофазное напряжение от 15 до 80 В на выходных клеммах шины; сила тока меняется от 5000 до 80000 А. Печи, питающиеся от источника постоянного тока, в настоящее

время не применяют или применяют очень редко. Исключением являются только некоторые печи, преобразованные из установок вакуумно-дугового переплава.

При самом обычном процессе электрошлакового переплава наибольший тепловой поток, направленный вовнутрь изложницы, возникает на поверхности раздела шлак–металл. По некоторым оценкам подавляющая часть выделяемого тепла отбрасывается в охлаждающем контуре изложницы. Следовательно, конструкция изложницы для электрошлакового переплава — чрезвычайно важный фактор. Условия на поверхности раздела изложница–вода играют в процессе электрошлакового переплава критическую роль; согласно некоторым сообщениям небольшие изменения в тепловом потоке, температурах изложницы, воды и других элементов охлаждающего контура оказывают влияние на условия поверхностной теплопередачи так, что охлаждение в режиме кипения может смениться таковым при отсутствии кипения. В бывшем Советском Союзе и в Европе на многих установках электрошлакового переплава применяют спрейерное охлаждение изложниц, чтобы сократить расход воды и упростить конструкцию. В США большинство печей для электрошлакового переплава оснащено холодильником в виде кольцевой водяной рубашки или канала; такой способ охлаждения предотвращает кипение за счет высокой скорости водяного потока относительно охлаждаемой поверхности.

Для электрошлакового переплава применяют изложницы двух типов: с круглым и с прямоугольным сечением. Процесс идет в жестких условиях термоциклирования, поэтому в большинстве установок со статическим тигельным узлом применена медная изложница с открытыми концами, покоящаяся на закрепленной независимой базовой плите. Такую конструкцию применяют, стремясь свести к минимуму поле напряжений, возникающее в результате термоциклирования. Чтобы повысить сопротивление изложницы деформации и усталостному разрушению, их можно делать из легированной меди. Цилиндрическую статическую изложницу можно изготавливать из прессованной или кованной трубы, электролитически осажденной формы или катаной плиты с продольным сварным швом. Крупные изложницы необходимо делать сварными. Тепловые искажения оказываются минимальными, если стенка изложницы тонка (~2,54 см), скорость водяного по-

тока велика, а вода многоразового использования достаточно чиста [5]. Прямоугольные ("слябовые") изложницы бывают двух типов: в виде непрерывной медной оболочки или сваренные из четырех кусков ("книжный" тип). Слябовые изложницы применяют с охлаждением некипящей водой, протекающей сквозь водяную рубашку с большой скоростью. Изложницы такого типа стараются делать с массивными стенками, коль скоро это повышает запас прочности и облегчает крепление распорных болтов водяной рубашки.

Большинство промышленных установок для электрошлакового переплава работает в открытую (в воздушной среде) и снабжено устройствами для сбора и устранения испарений фторида кальция (CaF_2). Какие бы то ни были выделения обычно незначительны и не составляют проблемы в части загрязнения среды. Шлак чаще всего состоит из CaF_2 (основа) с добавками Al_2O_3 и CaO . Выбор того или иного состава шлака определяется составом обрабатываемого сплава, а также необходимыми электрическими характеристиками и вязкостью шлака.

Скорость плавления электрода в процессе электрошлакового переплава определяется силой тока, тогда как характеристики напряжения используют для управления подачей электрода или его расположением. Поскольку процесс открытый, за плавлением электрода относительно просто следить с помощью силоизмерительных ячеек, установленных на его держателе. На многих установках скорость плавления программируют заранее, и управление плавлением автоматизировано подключением этих ячеек к заданной программе. Очень важно знать, каким образом расположить электрод в шлаковом слое. Погружают электрод неглубоко, он погружен в верхнюю часть шлаковой ванны, подобно "всаднику в седло". Это обеспечивает постоянный уровень напряжения, поскольку глубина шлакового слоя в процессе плавки изменяется мало. Глубину погружения электрода необходимо тщательно регулировать для сохранения заданного теплового баланса и прохождения тока; о глубине погружения можно судить по ширине регистрируемого сигнала напряжения. Колебания этой ширины возникают, если электрод начинает выходить из шлаковой ванны. Эти небольшие колебания ("смещение установок") аналогичны описанным ранее эффектам "капельного замыкания", сигнализирующим об изменении положения — электрода

при вакуумной индукционной выплавке. Обработку прибылой части выполняют при запрограммированном снижении подводимой мощности. Из-за повышенной теплоемкости шлака отливка в основном более доброкачественна, нежели в случае вакуумно-дугового переплава.

Металлургические реакции. Процесс электрошлакового переплава ведут под шлаковым покрывалом в воздушной или какой-нибудь другой газовой среде. Взаимодействие между расплавленным металлом, шлаком и газовой средой делает процесс более сложным, чем в условиях вакуумно-дугового переплава. Так, конечный продукт возникает при более активном воздействии внешних факторов. Надо учитывать это потенциальное взаимодействие и в том числе такие факторы, как химический состав шлака и его физические характеристики, — вязкость, удельное электросопротивление, теплопроводность; тогда станет ясно, что процесс электрошлакового переплава гораздо сложнее вакуумно-дугового, и, стремясь получить продукт удовлетворительного качества, следует тщательно соблюдать все необходимые правила и требования. Это предостережение особенно уместно в случае переплава никелевых суперсплавов, упрочняемых старением. Однако этот процесс не только более сложный, но и более гибкий, "податливый". Для выплавки суперсплавов твердорастворного типа и различных сталей имеется широкий выбор шлаков различного состава, а также параметров самого процесса переплава. По сравнению с вакуумно-дуговым переплавом процесс электрошлакового переплава оказывает влияние на большее количество элементов и более сильное. Наибольшая разница в этом влиянии относится к элементам, отличающимся высоким сродством к кислороду, таким как Al, Ti и Si. Только в результате самого тщательного управления процессом удается получать слиток, по всему объему которого содержание этих элементов соответствовало бы заданному [7]. Менее активные элементы, — Ni, Mo и W, — особому влиянию не подвержены. Процесс электрошлакового переплава обладает способностью выталкивать из суперсплавов некоторые малые примеси. В наибольшей степени это относится к примесям S. Благоприятная роль электрошлакового переплава для устранения S может быть обеспечена с помощью шлаков, содержащих большое количество извести.

Противоречивы мнения относительно пригодности электро-

шлакового переплава для устранения сорных элементов. Поскольку процесс ведется не под вакуумом, испарение таких элементов, как марганец, свинец и висмут, не происходит. Любое их удаление должно осуществляться только путем взаимодействия со шлаком. Сообщения о результатах этого взаимодействия неоднозначны; некоторые заводы находят, что содержание названных элементов снижается, другие утверждают, что в процессе переплава оно не изменяется. По-видимому, для выяснения этого вопроса требуется специальная проверочная работа.

Процесс электрошлакового переплава не обладает столь же высокой способностью к обезгаживанию, как вакуумно-дуговой переплав. Тем не менее, взгляды относительно влияния электрошлакового переплава на содержание кислорода, азота и водорода тоже расходятся. Сообщают и о повышении, и о понижении этого содержания, но сходятся во мнении, что уровень кислорода и азота можно сохранять неизменным, если использовать оптимальные параметры процесса. Присутствие водорода в аустенитных суперсплавах не создает проблем, небольшое его содержание считается нормальным.

Слитки суперсплавов, полученные в результате электрошлакового переплава в оптимальном режиме, по своей чистоте способны конкурировать с продукцией вакуумно-дугового переплава. Спорят о том, какой из этих видов продукции чище. Механизм устранения включений при электрошлаковом переплаве отличается от такового при вакуумно-дуговом переплаве, и главная роль в этом устранении принадлежит шлаку. Есть мнение, что тонкая пленка на поверхности раздела между электродом и шлаком — это место, где оксидные включения исчезают в результате растворения. Такой механизм может послужить объяснением для наблюдений, согласно которым крупные оксидные включения, сопутствующие материалу электродов в процессе их изготовления, редко обнаруживаются в слитках электрошлакового переплава. Полагают, что в таком материале они выпадают в процессе кристаллизации и скорее отражают содержание оксидных включений в шлаке, нежели в самом электроде. Достоверность такого механизма подтверждается сведениями о качестве производимых слитков: в материале электрошлакового переплава содержится больше включений, но они малы по разме-

ру, тогда как в материале вакуумно-дугового переплава включений немного, но они крупнее.

Другие процессы

Промышленное применение каких-либо процессов переплава и рафинирования, кроме вакуумно-дугового или электрошлакового переплава, очень ограничено. Однако вне промышленного производства такие процессы активно разрабатывают. Задача этих разработок — добиться преимуществ в стоимости качества или долговечности материала по сравнению с теми, что удастся достичь с помощью вакуумно-дугового или электрошлакового переплава. К числу процессов, получивших наиболее заметное развитие, относятся процессы электронно-лучевого переплава на холодном поду, вакуумного двойного электродугового переплава и плазменного переплава. Рассмотрим коротко оборудование и процедуры, которые используют в рамках этих процессов.

Электронно-лучевой переплав на холодном поду. Задача процесса применительно к суперсплавам заключается в дополнительной очистке от примесных химических элементов и снижении загрязненности неметаллическими включениями. Сначала электронно-лучевую плавку под вакуумом применяли при капельном оплавлении и литье тугоплавких металлов. Первые усилия по применению этого метода для производства суперсплавов дали неудовлетворительные результаты, так как в слиток попадали неоплавленные компоненты шихтовых материалов. Процесс электронно-лучевого переплава на холодном поду был разработан с целью разрешения этих затруднений. Первая крупномасштабная установка построена в начале 1960-х гг., но применяли ее от случая к случаю и главным образом для обработки титана [8]. Позднее построили две новых крупных установки, и хотя их по-прежнему используют при производстве титановых материалов, можно с их помощью рафинировать и суперсплавы. Однако применительно к суперсплавам этот процесс все еще носит характер разработок.

Процесс электронно-лучевого переплава на холодной подине состоит из операции плавления цельной или кусковой шихты на одном из концов пода печи под воздействием одного или нескольких электронных пучков, гравитационного перемещения расплава по подине и заливке расплава в излож-

ницу, где процессом кристаллизации управляют с помощью другого электронного пучка. Обратимся к рис.14.1. Ключевым элементом процесса является электронная пушка в сочетании с высоковольтным оборудованием. Пушки генерируют пучки высокоэнергетических электронов, управляют ими и сосредоточивают на материале, подлежащем расплавлению. Интенсивное тепловыделение происходит в момент, когда поток этих электронов ударяет материал, превращая кинетическую энергию в тепловую. Генерирование электронов и управление ими осуществляют на базе известных принципов физики и электронной оптики. Помимо пушек, процесс нуждается в вакуумной камере, где необходимо поддерживать достаточно высокий вакуум, а также в системе охлаждения на жидком азоте (главным образом для охлаждения медной подины) и в разливочной станции с соответствующими вакуумными затворами.

Главным благоприятным качеством электронных пушек является возможность регулировать размеры и форму сечения пучка, в пределах которого пучок ударяет мишень. Такая регулировка позволяет пользоваться сосредоточенным интенсивным пучком для плавления и широким диффузным пучком для рафинирования и обработки прибыльной части слитка [9]. Очень важно все время поддерживать высокий вакуум как условие для необходимого управления процессом генерирования электронов и параметрами пучка. Скорость плавления зависит главным образом от мощности пучка, особенностей расплавляемого материала (его типа и формы) и необходимой степени рафинирования. Реальные скорости плавления могут изменяться от 54 до 898 кг/ч, а при соответствующих условиях и до более высоких значений.

Разработка суперсплавов, отличающихся повышенным уровнем легирования и надежности, усилила потребность в более высокой чистоте по примесным элементам и неметаллическими включениями. Вновь возникла задача свести к минимуму содержание включений оксидного типа и подавить сильную фазовую ликвацию. Процесс электронно-лучевого переплава на холодном поду (который осуществляется в условиях высокого вакуума) позволяет отделить стадии плавления и рафинирования от стадии кристаллизации полученного слитка. Вне зависимости от скорости плавления процесс предоставляет достаточно длительное время для развития реакций, при ко-

торых образуются летучие вещества, и предотвращает попадание нерастворимых компонентов расплава в слиток. Благодаря испарению концентрация нежелательных остаточных и сорных элементов может снижаться до почти неразличимо малых уровней; однако из-за высокого вакуума возникают значительные потери хрома, которые приходится компенсировать, добавляя хром в переплавляемый материал [10]. Некоторые затруднения могут возникнуть и в связи с конденсацией испарившегося хрома. Содержание химически активных элементов по большей части остается неизменным, а содержание кислорода и азота согласно сообщениям значительно понижается. Неметаллические включения типа различных оксидов можно удалять механически с помощью водоохлаждаемого скребка или путем их диссоциации под сосредоточенным тепловым воздействием электронного пучка. Итак, мы сообщаем, что после электронно-лучевого переплава на холодном поду загрязненность материала неметаллическими включениями оказывается ниже, чем после других способов выплавки.

Плазменный переплав. В ограниченной степени плавку с помощью плазмы исследовали применительно к обоим стадиям производства, первичной выплавке и переплаву. Регулировку температуры, которая существенно превышает температуру у всех остальных процессов, осуществляют при посредстве газовой среды, в которой происходит плавка. Главные соображения, по которым обращаются к данному способу плавки, — высокая производительность и высокий коэффициент использования тепловой энергии [9]. Различные виды плазмы образуются в результате пропускания электрического тока через газ. Чтобы последний приобрел электропроводимость, его сначала необходимо ионизировать. В результате между двумя электродами устанавливается проводящий канал, и электрический ток, проходя сквозь ионизированный газ, порождает газовые разряды. Средняя температура газа меняется в пределах от 3000 до 6000 °С, а температуры электрической дуги — от 6000 до 20000 °С.

Главной компонентой процесса плазменного переплава является плазменно-дуговая горелка. К остальным компонентам относятся источник электропитания переменного или постоянного тока, система подачи газа для запуска горелки, система подачи воды, используемой для охлаждения электродов и защитного кожуха, панель управления, позволяющая

производить запуск и поддержание плазменного дугового столба. Существуют два основных типа плазменных дуговых горелок [11]. Один из них применяют для большинства процессов металлургического плавильного производства, горелки этого типа называют горелками с переносной дугой. Анодом служит шихта. Для запуска разряда между катодом и соплом используют высокочастотный стартер, а затем разряд переносят на шихту.

Процесс плазменного переплава обеспечивает интенсивный разогрев расплавляемого материала и может быть реализован в различных газовых средах. Поскольку плавление проводят не в вакууме, происходит вынос некоторых легирующих элементов, присутствующих как в больших, так и в малых количествах. Конкретные сведения, касающиеся устранения сорных элементов или газовых примесей, малочисленны или полностью отсутствуют. Маловероятно, что процесс плазменного переплава дает материал более чистый, чем процесс электронно-лучевого переплава на холодном поду. Однако первый дешевле и позволяет избежать потерь некоторых легирующих элементов, выкипающих из расплава при втором. Поэтому для переплава (рафинирования) электродов таких сплавов после обработки вакуумно-дуговым методом используют плазменный переплав. Какие-либо публикации на этот счет нам не известны.

Вакуумный двухэлектродный электродуговой переплав. По сравнению с другими процессами выплавки суперсплавов этот процесс относительно новый, впервые он был применен в конце 1970-х гг. В основу его разработки положен дешевый, но перспективный вариант вакуумно-дугового переплава или других процессов, применяемых в порошковой металлургии трудно обрабатываемых таких суперсплавов, как IN-100, René 95, AF2-IDA. Подробное описание процесса малодоступно; известно, что он складывается из вакуумного электродугового плавления двух расходных электродов, при этом образуются подурасплавленные капли, которые затвердевают в опрокидываемой или съемной изложнице [12]. Возможная скорость заливки достигает приблизительно 8 кг/мин, а потребление энергии меньше, чем при стандартном процессе вакуумно-дугового переплава. Скорости плавления примерно втрое выше, чем у последнего.

Характеристики, отражающие собственную сущность про-

цесса вакуумного двухэлектродного электродугового переплава, заставляют думать, что сколько-нибудь существенные изменения в содержании легирующих элементов вряд ли вероятны. Это относится к элементам, присутствующим и в больших, и в малых концентрациях. То же самое можно сказать и в отношении сорных элементов, содержащихся в электроде. Коль скоро мы имеем дело с полужидкими каплями, времени для диссоциации оксидных включений недостаточно. Поэтому чистота по неметаллическим включениям у переплавленного слитка будет той же, что и двух исходных электродов. Эти трудности обходят путем изготовления очень чистых исходных электродов, применяя фильтрацию в процессе вакуумной индукционной выплавки с последующим проведением через процесс электронно-лучевого переплава на холодном поду.

Преимущества и ограничения

Вакуумный электродуговой переплав. Основное преимущество данного процесса в том, что его рабочая среда инертна по отношению к химически активным элементам, и в том, что он позволяет управлять формированием структуры кристаллизующегося слитка. Помимо этого, рассматриваемый процесс был самым главным в числе способов переплава, используемых при производстве суперсплавов. То, что он давно разработан и его предпочитают другим процессам, обеспечило время для создания практических навыков для обработки многих суперсплавов. Представляется, что доминирующая роль этого процесса будет сохраняться впредь, учитывая цены, которые приходится платить за отбор материалов для газотурбинных двигателей, особенно для ответственных вращающихся деталей.

Размеры (диаметр) слитка суперсплавов после вакуумно-дугового переплава меняются от 30,5 см до 76,2 мм. Большинство слитков изготавливают с диаметром от 50,8 до 63,5 мм и средней массой от 4576 до 5443 кг. Все слитки круглые, что считается недостатком, в частности, при необходимости последующей прокатки на лист или полосу. Производство других сечений вместо круглых порождает проблемы в управлении процессом, которые пока не получили должного разрешения.

У слитков, получаемых в процессе вакуумно-дугового пе-

реплава, одним из главных недостатков считается невысокое качество поверхности; из-за необходимости устранения этого фактора увеличивается стоимость материала. Повышенная концентрация примесей, поступающих из расплава, и образование конденсата из летучих элементов на поверхности слитка нередко заставляют зачищать его поверхность перед горячей обработкой давлением. Невозможность выполнения этой операции может повредить горячей деформируемости слитка и существенно увеличить производственные потери. Как бы то ни было, слитки после вакуумно-дугового переплава уступают слиткам электрошлакового переплава по качеству поверхности. Практические навыки обработки давлением выработаны для большинства суперсплавов, и многие практики считают, что по горячей деформируемости слитки вакуумно-дугового переплава хуже слитков переплава электрошлакового. В определенных случаях это различие связано с качеством поверхности, но подповерхностная структура слитков, по-видимому, также играет свою роль.

Процесс вакуумно-дугового переплава изначально был разработан с целью улучшить структуру и свести к минимуму ликвационные явления в слитках суперсплавов, чтобы таким образом обеспечить сплавам максимально возможные свойства уже на стадии их выплавки. Следовательно, в процессе плавки необходимо как можно тщательнее регулировать температурные градиенты и скорость кристаллизации. Подвод тепла с электрической дугой уравнивается его отводом через слиток к стенкам тигля и базовой плите, а также излучением от поверхности жидкой ванны с ее хорошо знакомой полусферической формой. Именно форма и глубина ванны ответственны за рост дендритов, расстояние между их осями, характер макро- и микроструктуры [13]. Достоинство процесса вакуумно-дугового переплава заключается в том, что он позволяет управлять этими возможностями ванны в заранее заданных пределах, особенно при использовании гелия для охлаждения поверхности раздела слитка и изложницы. Однако с увеличением размера слитков становится все труднее поддерживать оптимальные размер и глубину ванны, в конечном счете это ставит пределы размеру слитка, которому в рамках вакуумно-дугового переплава еще можно придать удовлетворительные свойства.

Микроструктурные особенности слитка, получаемого в

процессе вакуумно-дугового переплава лишь частично определяют возможность обеспечить слитку необходимое высшее качество. В отличие от равновесных структур, формирование которых зависит от скорости кристаллизации, нестабильность процесса плавления и прерывистость теплового потока могут привести к появлению дефектов более вредных, чем неоднородности микроструктуры. Один из главных дефектов этого рода — пятнистость, степень развития этого дефекта может быть различной. Дефект возникает как канал усиленной ликвации, порожденной жидким потоком в жидко-твердой зоне слитка. Пятнистость наиболее выражена у сплавов с широким интервалом кристаллизации (обширными жидко-твердыми зонами); характерный представитель — сплав Alloy 718. Причиной возникновения дефекта может стать внезапное перемещение жидкого металла в расплаве или однонаправленное вращение ванны. Следовательно, в процессе вакуумно-дугового переплава необходимо тщательно управлять скоростью плавления, устойчивостью скорости плавления, возрастанием тепловых градиентов и ослаблением внешних магнитных полей.

Могут проявиться и другие дефекты слитков, присущие процессу вакуумно-дугового переплава, — это дефект, известный под названием три кольца, и дефект "белые пятна". Первый связан с микроликвацией и возникает в результате изменений в направлении дендритного роста. Три кольца нередко объясняют механически нестабильной формой ванны в процессе плавки [5]. Три кольца обычно проявляются в виде колец различного травления слитка или поковки; подобно многим микроструктурным неоднородностям это явление можно ослабить или полностью устранить с помощью гомогенизирующих обработок. Недавно предметом забот, связанных с проведением вакуумно-дугового переплава, стали дефекты слитков, проявляющиеся в виде белых пятен. Предложено немало теорий, трактующих проявление этих дефектов. Некоторые из них органически привязаны именно к механизмам вакуумно-дугового переплава. Белые пятна не относятся к числу дефектов, часто возникающих в слитках такого переплава, однако их появление вызывает тревогу, ибо продемонстрировано их вредное влияние на качество материала [7].

Электрошлаковый переплав. По сравнению с процессом вакуумно-дугового переплава электрошлаковый переплав как

способ производства суперсплавов находится как бы на вторых ролях, ибо он позднее появился на сцене, считается сложным из-за множества возможных реакций между рабочей атмосферой, шлаком и расплавленным металлом. Ко времени внедрения электрошлакового переплава вакуумно-дуговой переплав уже занимал прочную позицию как процесс, привлекающий обширные капиталовложения. Однако сложность процесса электрошлакового переплава предполагает и предлагает возможности управлять химическим составом и чистотой по неметаллическим включениям в гораздо большей степени, чем вакуумно-дуговой процесс. Электрошлаковый переплав показал себя как возможный заменитель вакуумно-дугового переплава в поставке материалов для некоторых деталей газовых турбин. Недавними работами было показано, что материал электрошлакового переплава более надежен; это наблюдение объясняют более высокой чистотой материала по неметаллическим включениям.

В результате электрошлакового переплава получают слитки размером от 30 до 76 см. Возможны слитки и некруглого сечения, например слябы сечением 30×122 см. Эта возможность относится к числу главных достоинств данного способа переплава, поскольку плоские слитки удобнее при производстве суперсплавов в виде листа и полос. Многие виды изделий плоского проката из суперсплавов стандартно производят после электрошлакового переплава. Для большинства этих видов продукции используют суперсплавы с твердорастворным упрочнением.

Другим достоинством слитков электрошлакового переплава является качество их поверхности. При оптимальной скорости плавления и качествах шлака поверхность слитка получается настолько гладкой, что не требует никакой доработки перед горячим деформированием. Гладкая поверхность — условие улучшения горячей деформируемости и повышенного выхода годного. Следует заметить, что многие производители считают хорошую горячую деформируемость слитков электрошлакового переплава следствием благоприятной ориентировки подповерхностной микроструктуры или некоторых незначительных изменений в химическом составе.

Процесс электрошлакового переплава требует тщательной регулировки температурных градиентов и скоростей кристаллизации. Многие годы думали, что скорости охлаждения при

электрошлаковом переплаве выше, чем в случае вакуумно-дугового переплава. В большинстве случаев скорости плавления при электрошлаковом переплаве также держали на более высоком уровне. Однако типы сплавов, обрабатываемых методом электрошлакового переплава были другими, нежели в случае вакуумно-дугового переплава, и результаты недавних исследований показали, что при одном и том же сплаве и одинаковых размерах слитка скорости плавления для обоих методов переплава примерно одинаковы [13]. Особенно справедлив этот вывод в отношении дисперсионно-твердеющих сплавов на никелевой основе. Предельные размеры слитков при электрошлаковом переплаве диктуются величиной теплового потока, размерами и глубиной расплавленной ванны, то есть теми же факторами, что и в случае вакуумно-дугового переплава.

Скорость плавления и контролируемый ею профиль расплавленной ванны определяют особенности макро- и микроструктуры слитков электрошлакового переплава; в этом смысле процесс не дает существенных преимуществ перед процессом вакуумно-дугового переплава. При обоих процессах слитки могут обнаруживать дефекты типа пятнистости и трех колец; для борьбы с ними в обоих случаях необходимы одни и те же предосторожности — учитывать стабильность работы электрода и магнитные поля. Помимо благоприятной морфологии включений, самым важным преимуществом электрошлакового переплава, пожалуй, является свобода от дефектов типа белых пятен. Ряд механизмов, которым предписывают ответственность за этот дефект в случае вакуумно-дугового переплава, в процессе электрошлакового переплава не участвуют. Например, в случае электрошлакового переплава отсутствует конденсатная корона на боковой стенке изложницы.

Другие процессы. Главные достоинства процесса электронно-лучевого переплава на холодном поду — это возможность использовать широкий набор шихтовых материалов, устранять неметаллические включения, удалять газовые примеси за счет вакуумного рафинирования, вводить легирующие добавки, проводить обработку с малыми затратами времени [8]. Все эти достоинства обеспечены созданием высоковакуумной среды, независимостью операций отливки электрода или слитка и удаленностью их от той зоны пода, где проис-

ходит плавка и рафинирование, отсутствием прямой зависимости между подводимой энергией и скоростью плавления. Из указанных достоинств предметом наибольшей заботы является чистота суперсплавов по неметаллическим включениям. Наличие спокойной ванны, в которую добавляется переплавляемый материал, позволяет отделять и легкие, и тяжелые включения, а также осуществлять интенсивное обескислороживание ванны. К недостаткам метода относятся потери элементов с высокой упругостью пара, например хрома, невозможность управлять структурой кристаллизации электрода или слитка, сравнительно высокая стоимость обработки, связанная с начальными затратами и операциями по обслуживанию и ремонту оборудования. Состав шихтовых материалов необходимо корректировать в расчете на последующие потери химических элементов; чтобы получить слиток удовлетворительного качества сам процесс в большинстве случаев комбинируют с процессами вакуумно-дугового или электрошлакового переплава. По сравнению с другими методами выплавки или переплава, метод электронно-лучевого переплава на холодном поду дает весьма небольшие отливки. Однако и их размеры в основном ограничены теми же ликвационными характеристиками, которые природно свойственны суперсплавам.

К достоинствам плазменного переплава относится возможность вести плавку в разнообразных газовых средах при высоком давлении, использовать разнообразные шихтовые материалы, достигать высокой степени раскисления, имеется также потенциальная возможность использовать шлаки [9]. Эти возможности обусловлены высоким уровнем достигаемых температур, отсутствием жесткой связи между подводимой энергией и скоростью плавления, малой длительностью процесса и высокой полезной долей тепловых затрат. Высокоэффективное управление рабочей атмосферой обеспечивает минимальный уровень загрязнения и минимальные потери летучих элементов. Однако опыт практического применения плазменного переплава пока невелик, а главный недостаток этого метода — ограниченные возможности удаления газовых примесей — способен затруднить удаление неметаллических включений и качественную кристаллизацию слитка. В свою очередь, это ограничивает размеры слитков и электродов, которые можно производить данным методом. Почти неизбежно продукцию плазменного переплава приходится затем подвер-

гать вакуумно-дуговому или электрошлаковому переплаву, чтобы должным образом отрегулировать структурные параметры конечного материала.

В отличие от процессов электронно-лучевого переплава на холодном поду или плазменного переплава процесс вакуумно-дугового двухэлектродного переплава предназначен для управления структурой отливки, а не для операций переплава и рафинирования, направленных на получение нового химического состава. Достоинством этого процесса является возможность получать мелкозернистые отливки суперсплавов высокого эксплуатационного уровня, которые с трудом поддаются горячей деформационной обработке на требуемую форму. Некоторые специалисты полагают, что капли, образующиеся в данном процессе и падающие в изложницу, нагреты до температур между температурами солидус и ликвидус обрабатываемого сплава и служат зародышами равноосных зерен по всему объему формирующегося слитка или электрода. Такого результата можно достигнуть за время примерно втрое большее, чем требуется для вакуумно-дугового переплава, но со значительно меньшими энергетическими затратами. В отличие от вакуумно-дугового или электрошлакового переплава процесс вакуумно-дугового двухэлектродного переплава дает практически безликвационную продукцию. К недостаткам метода относятся жесткая зависимость между подводимой энергией и скоростью плавления, невозможность рафинирования и сколь-нибудь существенного раскисления. Наиболее серьезная проблема заключается в том, что в процессе вакуумно-дугового двухэлектродного переплава качество исходного электрода в части включений, белых пятен и скоплений первичных фаз передается конечному продукту. Следовательно, наивысший достигаемый уровень качества по всем признакам, кроме характеристик микроструктуры, не может быть выше, чем у исходного электрода.

14.4. Тенденции сегодня и в будущем

Требования к материалам

Первые суперсплавы обладали тем качеством, которого требовало большинство газотурбинных двигателей, — высокотемпературной прочностью. Ее измеряли посредством соответствующих испытаний на растяжение. С ростом рабочих темпе-

ратур это требование быстро изменилось. Теперь мерой надежности стали сначала характеристики длительной прочности, в частности долговечность, а затем сопротивление ползучести. Со временем к этому списку добавились вязкость разрушения и противоокислительная стойкость. Недавно условием применимости суперсплава в конструкциях газовой турбины стали характеристики малоциклового или термомеханической усталости; это означало предпочтение материалам, отличающимся низкой склонностью к зарождению трещин и малой скоростью их роста.

За последние 10 лет проведена значительная работа, показавшая, что большое влияние на характеристики малоциклового усталости суперсплавов оказывает чистота по неметаллическим включениям. Влияние это неизменно отрицательное, хотя и зависит от формы и типа включений. Оно приближается к критическому по мере достижения максимального природного уровня прочности данного материала и может стать катастрофическим. Проблема становится еще серьезнее, если включения действуют в совокупности с такими дефектами плавки, как белые пятна, или дефектами кристаллизации вроде пятнистости. Чтобы оценивать чистоту по неметаллическим включениям используют высокочувствительные методы ультразвукового контроля и разрабатывают для оценки этих сверхчистых материалов [14] специальные методы контроля.

Развитие методов выплавки

Каждый из процессов выплавки суперсплавов был разработан в ответ на конкретный "запрос"; это относится и к раннему периоду разработки суперсплавов, и к современной ориентации этих разработок на существующие методы производства. Процесс вакуумной индукционной выплавки был предназначен для корректировки химического состава и производства суперсплавов с повышенным содержанием упрочняющей добавки. Процессы вакуумно-дугового и электрошлакового переплава разработаны для корректировки структуры. Процесс вакуумно-дугового двухэлектродного переплава является продуктом развития двух предшествующих, его задача заключалась в производстве мелкозернистого слитка, обладающего приемлемой горячей деформируемостью. Альтернативные друг другу процессы электронно-лучевого переплава на холодном поду и

плазменного переплава были предназначены для улучшения чистоты полученных материалов по неметаллическим включениям. Каждый из перечисленных процессов обладает своими собственными достоинствами, однако ни один из них не может в одиночку придать материалам качества, позволяющие использовать эти материалы в двигателях современных конструкций.

Изготовители суперсплавов хорошо понимают, что для придания материалам качеств, удовлетворяющих сегодняшний рынок, необходимо комбинировать процессы выплавки. В силу сложившихся обстоятельств на комбинации процессов вакуумной индукционной выплавки и вакуумно-дугового переплава остановился выбор в Соединенных Штатах. Комбинацией вакуумной индукционной выплавки с процессом электрошлакового переплава завершился поиск путей производства суперсплавов с твердорастворным упрочнением. Появление дефекта в виде белых пятен в материалах вакуумной индукционной выплавки с вакуумно-дуговым переплавом и накопление сведений о влиянии неметаллических включений на качество продукции привело к производству материалов "тройной выплавки"; эти материалы предназначались для использования в высокоответственных деталях — дисках турбины высокого давления [7]. Три процесса были скомбинированы в последовательности: вакуумная индукционная выплавка — электрошлаковый переплав — вакуумно-дуговой переплав; цель комбинации — свести к минимуму уровень загрязненности по включениям и, может быть, избавиться от белых пятен. Задача была решена в разумных пределах, получили материал со сниженной загрязненностью и улучшенными характеристиками малоциклового усталости. Стоимость материала "тройной выплавки" ограничила масштабы его применения.

В различных сообщениях материал вакуумной индукционной выплавки с электрошлаковым переплавом предстает, как отличающийся повышенной чистотой по включениям в сравнении с материалом вакуумной индукционной выплавки с вакуумно-дуговым переплавом; различие между этими двумя материалами особенно заметно в отношении размеров и типа включений. Кроме того, в материале первой комбинации не замечали белых пятен. Это двойное преимущество явилось причиной для усилий, направленных на производство и опробование материалов вакуумной индукционной выплавки с электрошла-

ковым переплавом в различных вращающихся деталях газотурбинного двигателя. Из-за повышенной сложности процесса электрошлакового переплава необходимо усовершенствовать его оборудование. Должна быть также обеспечена техническая возможность постоянного слежения за переменными, по которым ведется управление процессом, и непрерывное их измерение.

Процессы электронно-лучевого переплава на холодном поду и плазменного переплава обещают более высокую чистоту по включениям, чем процессы вакуумной индукционной выплавки, вакуумно-дугового переплава и электрошлакового переплава в их различных комбинациях. Поэтому для разработки и развития электронно-лучевого переплава на холодном поду и плазменного переплава созданы соответствующие программы. Отсутствие механизмов для образования белых пятен, потенциальные возможности для эффективного управления процессом в сочетании с чистотой по неметаллическим включениям делают процесс электронно-лучевого переплава на холодном поду весьма привлекательным в будущем. Однако потенциальные возможности этого процесса, несмотря на свое доказанное существование, пока не были реализованы. Почти наверняка материал, подвергнутый этому процессу, должен быть затем пропущен через вакуумно-дуговой переплав, электрошлаковый переплав или вакуумно-дуговой двух-электродный переплав; это позволит готовить материалы с минимальной ликвацией и достаточно высокой горячей деформируемостью в изделиях, размеры которых соответствуют нормам промышленного производства.

Выводы

Направления, которым сегодня следует производство суперсплавов, свидетельствуют о сильной связи качества и надежности материалов с характеристиками исходных процессов выплавки. На работоспособность материалов влияют многие факторы, однако предел их качества поставлен качеством исходного слитка. Умножение фактов, подтверждающих зависимость работоспособности от структуры и/или степени загрязненности, служит доказательством справедливости такого взгляда.

Ни один из индивидуальных процессов выплавки не пригоден для производства материала, обладающего всеми свойствами, необходимыми материалу для работы в современных высокоответственных деталях. Глядя на историю суперсплавов, мы понимаем, что комбинирование и видоизменение процессов выплавки будут продолжаться, поскольку это необходимо для производства таких материалов. Процесс вакуумной индукционной выплавки будет совершенствоваться и сохранится в качестве исходного надолго в глубь грядущего столетия. Причина —

его способность регулировать химический состав плавки, удалять газы, оперировать большими количествами элементов высокой химической активности. При сравнении с процессом вакуумной индукционной выплавки другие исходные процессы просто бледнеют.

Общее признание, которым пользуется процесс вакуумно-дугового переплава, заставит продолжать его применение для производства слитков с контролируемой структурой и минимальным уровнем ликвации. Хорошо известные возможности этого процесса будут возрастать, коль скоро улучшится качество задаваемых электродов; последние могут поступать после обработки методами электрошлакового переплава или электронно-лучевого переплава на холодном поду. Сам по себе процесс электрошлакового переплава обладает возможностями, позволяющими ему конкурировать в производстве суперсплавов с процессом вакуумно-дугового переплава. В настоящее время процесс электрошлакового переплава широко применяют для производства суперсплавов с твердорастворным упрочнением. Он является мощным средством для снижения загрязненности и других дефектов слитка, поэтому в самом близком будущем появятся программы его дальнейшего значительного усовершенствования и развития.

Другие процессы выплавки, электронно-лучевой переплав на холодном поду, плазменный переплав, вакуумно-дуговой двухэлектродный переплав, будут непрерывно исследовать, чтобы определить, займут ли они свое место при выплавке суперсплавов, и если займут, то каким будет это место. Каждый из этих процессов вносит какое-нибудь улучшение в качество слитка. Однако в промышленном производстве "новые" процессы приемлемы лишь тогда, когда обнаруживают экономическое превосходство над "старыми" процессами. Как вариант они должны быть технологически эффективнее "старых", т.е. в конечном счете улучшать работоспособность и/или торговую рентабельность газовых турбин или другого оборудования, при производстве которого они были использованы.

Глава 15. ПРЕЦИЗИОННОЕ ЛИТЬЕ

В.Р. Фримен

(William R. Freeman, Jr, Howmet Turbine Components Corp., Greenwich, Connecticut)

Есть немало литейных процессов, с помощью которых из суперсплавов можно экономичными средствами изготавливать литые детали "почти окончательной формы". В сущности все подобные изделия получают методом литья по выплавляемым моделям, или прецизионного литья. Физические и механические свойства, которые способен придавать изделиям только этот метод, а также возможности получения полых изделий сложной формы, обеспеченные более чем 30-летним развитием метода, сделали его идеальным средством для реализации присущих суперсплавам выдающихся характеристик жаропрочности.

Степень легирования деформируемых суперсплавов приходится ограничивать, дабы сохранить необходимый уровень горячей деформируемости. Но в отношении литейных суперсплавов столь жестких ограничений по химическому составу нет, и можно обеспечивать сплавам гораздо большую конструктивную прочность. Сопоставление ползучести и длительную прочность суперсплавов того или иного состава доводят до верхнего предела выбором оптимальных режимов литья и термической обработки. Пластичность и усталостные характеристики у отливок обычно несколько ниже, чем у изделий из деформируемых сплавов, имеющих аналогичный качественный состав и работающих в контакте с отливками. Этот раз-

рыв в свойствах снижается благодаря новым достижениям в технологии, направленным на устранение литейных дефектов и измельчение зерна. Однако в определенной степени разница в этих свойствах будет сохраняться.

На заре литейного производства суперсплавов его возможности в части получения полых рабочих и направляющих лопаток (столь важного и связи с необходимостью воздушного охлаждения) очень сильно ограничивались из-за отсутствия заранее изготовленных керамических стержней. Удавалось реализовать только те формы деталей, при которых можно было обеспечить обтекание формовочной огнеупорной глины (раствора) вокруг элементов "узора" выплавляемых стержней, задающего требуемую форму детали. Конструктивные требования к лопаткам подтолкнули развитие технологии литья, приблизили значительный прогресс в технологии производства и стержней, и оболочек изложниц (рис. 15.1).

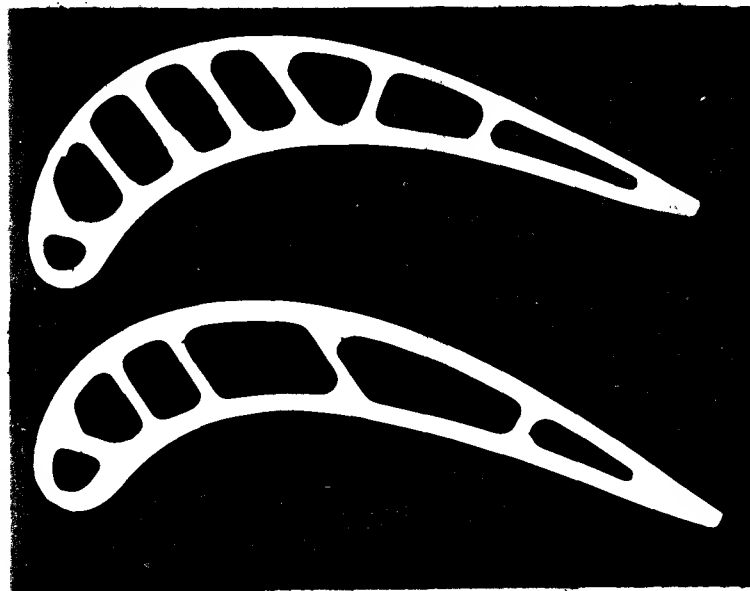


Рис.15.1. Сечения роторной турбинной лопатки с воздушным охлаждением

Изготовление турбинных лопаток стало первой областью применения для литья суперсплавов по выплавляемым моделям. Сначала ограничивались сплавами на кобальтовой основе, которые разливали в открытой атмосфере после непрямого дугового нагрева. Но очень скоро, к концу 1950-х гг., перешли к вакуумному индукционному процессу. В то же самое время возник интерес к управлению микроструктурой, особенно размером и формой зерен, так что к середине 1960-х гг. уже существовало экспериментальное производство отливок направленной кристаллизации.

Для использования в нарождающемся промышленном производстве малых газовых турбин разработали литье соплового узла и диска как единого целого. Сначала это диктовалось ценовыми соображениями, но в конечном счете для новых конструкторских решений все более важными становились требования по воздухоплотным соединениям и снижению массы. Для стационарных деталей ог-

раничивающими факторами были размер и сложность формы, но для деталей вращающихся самую важную, критическую роль стали играть такие механические свойства, как сопротивление малоциклового усталости. Совсем недавно для изготовления высоконагруженных оболочек турбинных двигателей, больших и малых, применили строительные отливки. В настоящее время отливки диаметром более 102 см и массой (вместе с литниковой системой) более 455 кг стали обычным делом.

15.1. Основные процессы

В своей основе процесс литья по выплавляемым моделям столетиями оставался неизменным. Однако в конце 1920-х гг. стали появляться усовершенствования, связанные с блестящими нововведениями в производстве деталей для зубоорудных целей; эти усовершенствования положили начало применению литья по выплавляемым моделям для производства изделий из суперсплавов.

Первый шаг — создание точного слепка или литейной модели из воска, пластмассы или комбинируя оба материала. Размеры модели должны учитывать и компенсировать усадку воска, материала изложницы и металла в процессе формирования отливки. Если в готовом изделии должны присутствовать какие-либо внутренние каналы, в полость изложницы вставляют заранее приготовленный керамический стержень, а в окружающую его полость ляжет материал модели. Если речь не идет о крупных или очень сложных отливках, можно соединять ("причеканить друг другу") несколько моделей в некоторую сборку и установить ее в определенном положении, необходимом для протекания металла в полости всех соединенных изложниц. Конструкция и расположение каналов и отверстий, пропускающих жидкий металл, играют критическую роль в обеспечении здоровой продукции, обладающей приемлемыми металлургическими качествами. Сегодня изложницы готовят погружением сборки моделей в водно-керамический раствор. Немедленно после погружения на поверхность накладывают сухую гранулированную штукатурку, чтобы упрочнить оболочку изложницы. Всю операцию повторяют несколько раз для создания жесткой оболочки. После медленного, но полного просыхания воск выплавляют из оболочки и получившуюся изложницу подвергают обжигу, который придает изложнице прочность, необходимую для ее применения и хранения. Чтобы при получении отливок свести к минимуму тепловые потери и управлять процессом кристаллиза-

ции, изложницу облакают в специально подогнанное теплоизолирующее покрывало.

Если требуется отливка с равноосным зерном, изложницу заблаговременно подогревают до такой степени, чтобы обеспечить повышенную жидкотекучесть расплава, иметь возможность управления затвердеванием и тем самым обеспечить необходимую микроструктуру. При литье под вакуумом плавку ведут в отдельной камере, затем в камеру при остаточном давлении воздуха 10^{-3} мм вод. ст. вводят предварительно подогретую изложницу и производят заливку. После заливки для формирования "прибылой части" вводят экзотермический подпитывающий материал и изложнице дают возможность охладиться.

Направленно кристаллизующиеся отливки (поли- и монокристаллические) получают на оборудовании для вакуумного литья, которое обеспечивает материалам новые металлографические особенности (рис. 15.2). Операция выплавки аналогична той, что применяют при производстве отливок с

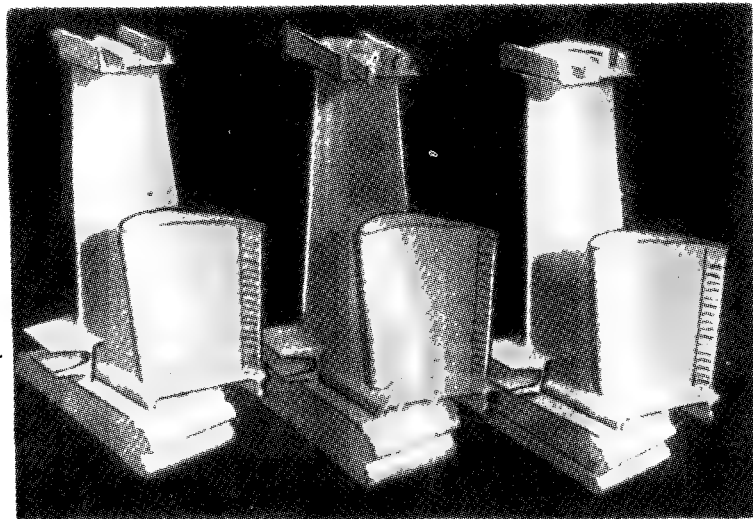


Рис. 15.2. Рабочие турбинные лопатки, изготовленные с применением трех процессов, один из которых обеспечивает поликристаллическую структуру с равноосным зерном (левая отливка), второй — поликристаллическую структуру с направленно-закристаллизованным зерном (центральная отливка) и третий — направленно-закристаллизованную монокристаллическую структуру (правая отливка)

равноосным зерном, но лучше, чтобы тигель был изготовлен из оксида алюминия, а не из оксида циркония, поскольку температуры при новом процессе выше, а тигель из оксида алюминия более жаропрочен. Под тиглем, в котором идет плавка, помещают графитовый приемник, нагреваемый индукционно, либо нагреватель электросопротивления, окружающий изложницу в зоне, где начинается процесс затвердевания. В своей нижней части изложница открыта, она покоится на водоохлаждаемом медном холодильнике. Прежде чем ввести изложницу с холодильником в нагретый приемник, их подогревают до некоторой заданной температуры. После того как жидкий металл вылит, холодильник с изложницей выводят из нагреваемой зоны с тем, чтобы в процессе затвердевания поддерживать нужный температурный градиент. Преждевременное затвердевание над поверхностью раздела жидкой и твердой фаз предотвращают путем поддержания температуры всего расплава и окружающей оболочки изложницы выше температуры ликвидус; эту задачу учитывают в конструкции оборудования, при выборе температуры заливки, температуры предварительного подогрева изложницы и температуры приемника. Подробное описание этого процесса приведено в гл. 7.

После того как отливка охлаждена, от металла отделяют форму-оболочку и стержни (механическими или химическими средствами), а сами отливки отделяют от литниковой системы. С этого момента отливку подвергают множеству отделочных операций с промежуточной инспекцией; тем самым изделие приводят в состояние поставки. В зависимости от требований, предъявляемых к данному сплаву или отливке, изделие могут подвергнуть термической обработке или уплотнить путем горячего изостатического прессования.

15.2. Модели

Сложные формы с малыми допусками, причудливая конфигурация стержней заставляют использовать для изготовления моделей высокоспециальные материалы, которые способны воспроизводить тонкие нюансы формы, легко удаляемы из керамической оболочки, устойчиво сохраняют свои размеры и обеспечивают гладкую поверхность. Самым употребительным материалом для моделей являются смеси из натуральной и синтетической восковой массы в сочетании с различными уг-

леводородными смолами. Если конечные размеры и качество поверхности детали не строго обусловлены, пользуются дешевой восковой смесью плотного наполнения. В определенных случаях выбирают пластмассы (обычно полистирен); они прочны, хорошо сопротивляются удару, пригодны для длительного хранения, хорошо сохраняют размеры, относительно дешевы. Хотя для изготовления моделей применяют и такие материалы, как соединения на основе мочевины, легкоплавкие металлы и некоторые соли, наибольшим спросом по-прежнему пользуются восковые смеси и пластмассы. Хорошему материалу для моделей присущи следующие характеристики.

1. *Прочность.* Модели выдерживают операцию извлечения из модельной формы, противостоят напряжениям, возникающим при формировании сборки и при нанесении оболочки.

2. *Жидкотекучесть.* Удаётся воспроизводить тонкие детали формы, избежать повреждения хрупких керамических стержней при заполнении формы, без затруднений удалять модель из формы.

3. *Низкое содержание неорганических остатков.* Удаётся избежать литейных ("неметаллических") включений.

4. *Совместимость.* Нет нежелательного воздействия при контакте с материалом керамической оболочки, стержней и сплавом (не вносятся малые примеси).

5. *Стабильность размеров.* Обеспечивает предельно малые искажения модели на протяжении производственного цикла.

6. *Низкое термическое расширение и/или сжатие.* Обеспечивает размерное соответствие с оболочкой.

7. *Безопасность для окружающей среды.* Не вредит здоровью работников, не образует трудно удалимых отходов.

8. *Экономичность.* Сберегает начальные затраты, пригоден для регенерации.

Восковые соединения лучше всех других материалов сочетают в себе эти характеристики и остаются самым почитаемым материалом для моделей. Тем не менее особым образом приготовленные пластмассы прочнее восковых материалов, лучше сохраняют размеры и в гораздо меньшей степени нуждаются в тщательном регулировании температуры и влажности окружающей среды. Поэтому пластмассы применяют в случаях, когда главными определяющими факторами являются прочность и размерная стабильность, например при изготовлении очень тонких лопаток или цельнолитых турбинных дисков.

Большинство восковых моделей изготавливают низкотемпературной заливкой жидкой или продавливанием жидкотвердой массы. Для приготовления пластмассовых моделей обычно применяют машины с возвратным винтовым приводом для наполнения формы под давлением. Залитую модель обычно закрепляют, калибруют и подвергают доводке, поскольку размерные допуски в отношении тонкостенных деталей с очень сложными внутренними переходами весьма строгие. Все более узкие допуски для готовых отливок сократили возможность вносить исправления путем механической правки, это подчеркивает необходимость тщательно регулировать процесс изготовления модели. Сборку из нескольких восковых моделей обычно готовят вручную, используя для их соединения соответствующие технические средства.

15.3. Керамические стержни

Керамические стержни используют при литье по выплавляемым моделям, чтобы снизить массу деталей, сформировать сложные внутренние переходы, предназначенные для перетекания жидкостей или потоков охлаждающего воздуха, как это имеет место в деталях лопаток турбин (рис.15.3). Классическим материалом для керамических стержней был оксид кремния. Однако в последние годы в порядке эксперимента стали применять другие оксидные соединения, такие как оксид алюминия. Сначала в результате нагнетания восковой модели стержень оказывается "вложенным" в эту модель; он должен оставаться на этом месте, предписанном ему конструкцией, и после удаления восковой модели. Коэффициенты термического расширения стержня и оболочки неодинаковы, обычно это учитывают, прикрепляя стержень лишь в одной точке. После того как металл заполнит полость, освобожденную выплавленной моделью, он заключит в себя стержень. Затем литейную оболочку с отливки удаляют, а изнутри отливки извлекают стержень. В отливке остается полость, сохраняющая исходную форму керамического стержня.

Стержень должен быть достаточно прочным, чтобы противостоять силам, возникающим при нагнетании восковой массы, быть химически совместимым со сплавами, которые окружают его в результате заливки (при очень высокой температуре), быть по-настоящему тугоплавким и жаропрочным, чтобы сохранять свою форму при удалении модели, подогреве и

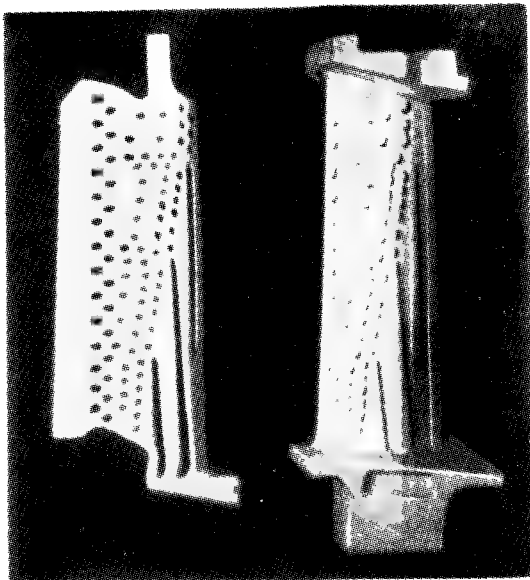


Рис.15.3. Типичная конфигурация и разрез керамического литейного стержня турбинной лопатки с воздушным охлаждением

операциях заливки, когда на стержень воздействует поток расплавленного металла. Стержни должны обладать превосходным сопротивлением термоудару, чтобы без растрескивания выдерживать напряжения, возникающие при подогреве и заливке. Наконец, стержень должен легко извлекаться из отлитой детали. Для извлечения стержня пользуются и химическими, и механическими методами. Поэтому сегодня стержни преимущественно делают из материалов, содержащих большую долю оксида кремния; последняя легко выщелачивается обычными основаниями (KOH , NaOH) и/или кислотами, которые не должны вступать в химическую реакцию с суперсплавами. Межзеренное растрескивание суперсплавов в результате воздействия каустика может вызвать снижение длительной прочности и сопротивления растрескиванию в режиме термической усталости. Подобные затруднения регулируют надлежащим подбором материалов сосуда, химического состава каустика, рабочих параметров процесса выщелачивания. Крупные керамические стержни удаляют механически, — путем обдувки песком или мелкими стеклянными шариками.

Большинство брикетизируемых керамических стержней произ-

водят либо инъекционным методом (методом впрыска), либо посредством литейного прессования реактопластов. Инжекционное формование применяют в основном при изготовлении крупных стержней не очень сложной формы. Этот процесс заключается в нагреве смеси керамики с термопластической связкой до состояния размягчения или сжижения; после чего смесь нагнетают с помощью специальной прессовой системы в соответствующую форму, температура которой находится на уровне комнатной или ниже. Материал выдерживают в форме до затвердевания связки, затем изделия извлекают, связку удаляют низкотемпературной сушкой, а стержень подвергают спеканию.

При изготовлении стержней методом литейного прессования сначала приготавливают смесь из керамических компонентов и связки, которая представляет собой реактопластик (под воздействием нагрева и давления отверждается). Смесь нагревают до размягчения связки, а затем подвергают прессованию в нагретой закрытой форме. Материал остается внутри формы в заранее заданных условиях, — определенное время при определенных температуре и давлении. Выдержка заканчивается отверждением связки. Вслед за этим изделия извлекают из формы и спекают до нужного состояния; в этом последнем управляемом термоцикле происходит разложение связки, которая превращается в окись кремния. При таком способе изготовления сырые (неспеченные) стержни обладают превосходной прочностью, поэтому можно получить стержни намного более сложной формы, чем в случае их приготовления инъекционным методом.

Современная практика позволяет производить отливки, у которых толщина стенок и/или прорезей составляет всего 0,4 мм. Отверстия диаметром 0,5 мм в отливках получают с помощью кварцевых трубок или брикетированных керамических стержней. В настоящее время могут получать стержни длиной более 38 см. В процессе инъекции восковой массы и литья необходимо соблюдать ряд предосторожностей, чтобы избежать смещения, прогиба или скручивания стержня, чреватых нарушением заданной толщины стенок отливки. Температура плавления суперсплавов повышается, и стержни на основе окиси кремния становятся все более непригодными из-за понижения их механической и химической стойкости. Последнее приводит к ускоренному спаду полезного выхода в связи с

прогибом и разрушением стержней. Чтобы удовлетворять требованиям, возникающим в связи с повышением температуры разливки, довольно активно изыскивают и разрабатывают альтернативные оксидные системы (например, Al_2O_3). Подобная замена особенно важна при литье монокристаллических изделий из суперсплавов, поскольку в этом случае отливка должна оставаться в расплавленном состоянии довольно длительное время. Применение новых материалов такого рода станет возможным только после разработки совместимых выщелачивателей, способных удалить стержни из готовых отливок.

15.4. Системы оболочковых изложниц

Ключевым элементом современных процессов литья по выплавляемым моделям является система керамических оболочковых изложниц. Она должна воспроизводить форму модели во всей ее сложности, обладать достаточной прочностью, чтобы не растрескаться при извлечении модели, противостоять действию термических и механических напряжений, сопровождающему операцию литья. Но чрезмерная прочность оболочковой изложницы затрудняет удаление оболочки и может вести к разрушению затвердевающей отливки с образованием дефектов, известных под названием "горячие надрывы"¹. Последние возникают в процессе кристаллизации и охлаждения отливки под действием напряжений, связанных с несоответствием термического расширения (сжатия) металла и изложницы; в этот период металл обладает и малой прочностью, и малой пластичностью. Итак, в идеальном случае оболочковая изложница должна быть достаточно прочной, чтобы обеспечить металлу требуемую форму и плотность, но и достаточно податливой, чтобы деформироваться и даже частично разрушаться по мере того, как металл застывает и дает усадку. При новых прогрессивных технологических процессах, таких как направленной кристаллизации, оболочковая изложница подвергается влиянию высоких температур особенно длительное время. В таких условиях высокая температура вызывает искажение формы изложницы и усиливает взаимодействие ма-

¹ "hot tears", в отечественной практике — "горячие трещины". Прим. перев.

териала изложницы с металлом, особенно в части наиболее химически активных элементов (например, Al и Hf).

Оболочковую изложницу [1] создают попеременным нанесением керамического раствора и высушенной огнеупорной крошки. В состав керамического раствора обычно входят тонкая, 200 меш (74 мкм) или тоньше, тугоплавкая пудра и связка в виде ультрамелкозернистого кремнезема. Для нанесения раствора на поверхность сборки из восковой массы сборку погружают в раствор, а затем извлекают и дают лишнему раствору стечь. При точном следовании правилам обмазки раствор образует на поверхности сборки ровное покрытие. Пока раствор влажный, на его поверхность наносят тугоплавкую крошку ("штукатурят"); для этого крошку или высыпают на поверхность раствора, или погружают обмазанную сборку в псевдосжиженную массу тугоплавких частиц. После такого оштукатуривания связке дают схватиться за счет химических реакций или посредством контролируемого подогрева; степень схватывания дают такую, чтобы последующим покрытием не нарушить цельности предшествующих слоев. Типичная оболочковая изложница состоит из 5–7 слоев. Увеличение размеров изложниц, укрупнение получаемых деталей и необходимость точного согласования всех операций и реакций в процессе приготовления оболочковых изложниц способствовали переходу к автоматизации этого процесса.

В процессе строительства изложницы используемые материалы изменяют, а наиболее критическим является самое первое окунание, при котором формируется так называемое "лицевое" покрытие. Именно оно воспроизводит все сложности форм модели и непосредственно контактирует с расплавленным металлом. В расчете на производство отливок с равноосным зерном в лицевое покрытие вводят 3–8 % зародышеобразующего реагента, например алюмината, силиката или оксида кобальта [2]. Армирующая крупка, которую накладывают на первое покрытие, обычно самая мелкая, от 70 до 120 меш (210–125 мкм); этим сводят к минимуму вероятность проникновения крупки сквозь покрывающий слой раствора. При втором и третьем покрытии применяют более грубую крупку, от 50 до 70 меш (297–160 мкм). От третьего до последнего покрытия главная цель — "набрать толщину" оболочки, чтобы обеспечить изложнице необходимую прочность. При этих следующих одно за другим "опорных" покрытиях ис-

пользуют раствор с более грубой керамической пудрой и более грубую армирующую крупку, 10–40 меш (2000–420 мкм). Разрез, представленный на рис. 15.4, демонстрирует законченную оболочковую изложницу, выполненную заодно с литниковой воронкой; видна также "покровная оболочка", облегчающая ручное обращение с изложницей и предотвращающая попадание частиц армирующей крупки во внутренние полости изложницы.

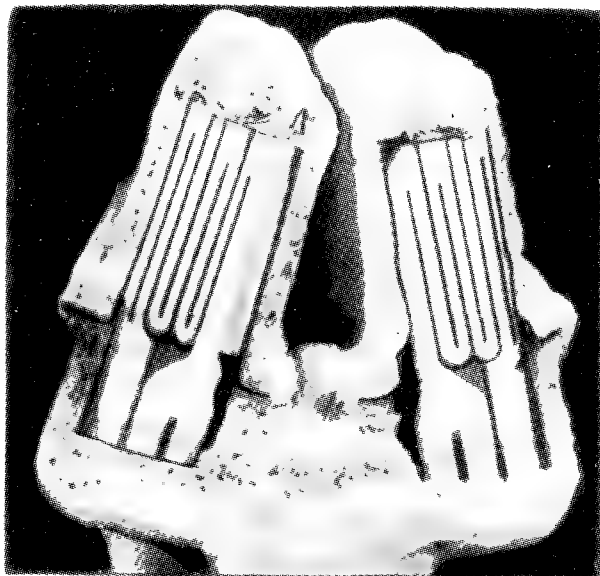


Рис. 15.4. Разрез оболочковой формы, демонстрирующий многослойное покрытие (нанесенное окунанием) и ориентировку стержней после выплавки моделей

Выбор того или иного материала для изготовления изложницы зависит от нескольких параметров, к числу которых относятся тип сплава, температура, разновидность процесса литья, денежная стоимость. Ниже приведены некоторые из наиболее употребительных огнеупорных материалов и максимальные рабочие температуры, °С

Глинозем (Al_2O_3)	1840
Кремнезем (SiO_2)	1680
Циркон (ZrSiO_4)	1650
Алюмосиликаты (разные)	1560

Эти огнеупорные материалы играют важную роль в установлении высокотемпературных свойств оболочковой изложницы.

Однако решающее значение для стабильности и реологических характеристик керамического раствора, прочности сырой оболочки и ее жаропрочности имеет связка. Вообще для изготовления оболочковых изложниц применяли фосфатные и алюминатные связки. Но сегодня для литья суперсплавов большинство изложниц строят с применением связок главным образом из коллоидного кремнезема или этилсиликата. Обе связки характеризуются чрезвычайно малыми размерами частиц и ровным слоем покрывают керамический агрегат. Малый размер частиц обуславливает громадную контактную поверхность и благодаря высокой реакционной способности обеспечивает превосходную прочность в сыром и обожженном состоянии. В связку керамических растворов добавляют небольшое количество органических материалов, чтобы улучшить смачивание модели, уменьшить вспенивание и повысить прочность необожженной оболочки.

Важными параметрами процесса сушки изложниц являются скорость и равномерность. Критическое значение имеют температура и влажность; их колебания в процессе сушки способны привести к искажению модели. Чтобы сохранять неизменными условия сушки несмотря на охлаждение, связанное с испарением воды, сушку производят в специальных сушильных камерах (кабинетах).

Для завершения операций по изготовлению оболочковой изложницы необходимо удалить из нее материал модели. Эту операцию обычно осуществляют либо в паровом автоклаве, либо методом мгновенного испарения. В обоих случаях процесс начинают после того, как изложница полностью просушена. При удалении с помощью пара изложницу помещают в сосуд и подают в него пар под давлением 620–1035 кПа при 150–185 °С. Восковая масса, удаленная из изложницы таким способом, может быть регенерирована и использована вновь. Остатки массы удаляются при последующем обжиге изложницы.

Способ мгновенного испарения заключается в том, что изложницы помещают в печь и выдерживают при 980–1090 °С. При этом за одну операцию происходит и удаление восковой массы, и обжиг изложниц; это экономит средства, но вынуждает жертвовать восковой массой. Не исключается и возможность термоудара, которому подвергается изложница в зависимости от характеристик термического расширения, слож-

ности формы и размеров. Процесс данного типа приходится использовать для устранения пластмассовых моделей.

При обоих процессах успех операции удаления восковой массы зависит от того, насколько быстро тепло передается изложнице и вызывает поверхностное оплавление модели. Это необходимо, чтобы освободить место для расширения оставшейся части восковой массы, сопровождающего повышение ее температуры; если эти условия не реализуются в должной мере, возникают внутренние напряжения, достаточно высокие, чтобы вызвать растрескивание изложницы.

По завершении всех упомянутых приготовлений изложницы, предназначенные для производства отливок с равноосным зерном, помещают в металлический контейнер, облицованный огнеупорным материалом (шамотом) или оборачивают теплоизолирующим огнеупорным одеялом. В обоих случаях сводятся к минимуму тепловые потери во время переноса изложниц от печи предварительного подогрева к разливочной печи и облегчается управление процессами затвердевания и охлаждения.

15.5. Конструктивные особенности литейного процесса

Восковая модель (или модели) должна включиться в систему, образуемую литниковыми каналами, питателями, стояками и воронкой, которые с большой точностью размещены по соответствующим местам для управления течением и затвердеванием металла. При литье суперсплавов самая главная цель — с заданной точностью обеспечить проектную форму и размеры отливки, а также оптимальный уровень и воспроизводимость ее свойств. Последнего достигают, управляя бездефектностью (сплошностью) отливки, конфигурацией ее зерен, особенностями микроструктуры и чистотой по неметаллическим включениям. Сплошность зависит от того, насколько интенсивно подается расплавленный металл к междендритным областям в той части отливки, где кристаллизация уже происходит. Сплошности достигают, обеспечив условия, при которых процесс затвердевания заканчивается в области системы питания, за пределами сформировавшейся отливки. Обычно сплошность отливки тем полнее, чем выше температура изложницы и металла, т.е. чем ниже скорость затвердевания. Однако эта закономерность может быть несколько подорвана возник-

новением локальных термических узлов, возникающих в местах удара металла о стенки изложницы в процессе заливки и порождающих нежелательный "обратный температурный градиент"; последний ведет к возникновению приповерхностной пористости.

Возникновение термических узлов подавляют перенаправлением потока поступающего жидкого металла; это позволяет ослабить удары жидкого металла о стенку изложницы и теплопередачу от металла к этой стенке. При литье турбинных лопаток основная питательная система задействована на корневую часть лопатки и смоделирована на базе опыта, полученного в работе с аналогичными формами отливок. В ободной части (по концам лопаток) обычно имеется своя питательная система, призванная обеспечить сплошность особенно в тех местах, где ободная часть переходит в перо и где действующие напряжения высоки. Для лопаток низкого давления, работающих в крупных промышленных турбинах, могут потребоваться локальные питатели в отдельных участках пера. Однако такая мера нежелательна по ряду причин, в том числе из-за дороговизны операций по устранению литников, потенциальной опасности нарушить заданные размеры лопатки в процессе ее доводки, возникновения неблагоприятных металлургических особенностей, например столбчатых зерен, которые обычно появляются в перо под питателями. Раньше для сохранения тепла в подогретой оболочковой изложнице ее заворачивали в теплоизолирующие покровы. Сегодня, однако, дополнительные керамические слои в стенках изложниц заменили теплоизолирующие обертки как средство для управления процессом затвердевания и усиленного питания отливки. В качестве теплоизолирующих материалов на смену асбестовым пришли шиты и покровы на основе кремнеземных волокон.

Микроусадочные раковины в отливках — естественное явление, связанное со сжатием сплавов после затвердевания. Идеально, чтобы в отливках, предназначенных для высоконагруженных деталей, микроусадочная раковина была оттеснена к оси отливки; в этом случае ее можно закрыть с помощью горячего изостатического прессования. Осевая усадочная раковина возникает в том случае, когда температура изложницы ниже температуры солидус сплава; в этих условиях фронт кристаллизации движется вовнутрь отливки. Карти-

на тепловых потоках формируется под влиянием расположения литниковой системы и стержней, а также под влиянием изменений в размерах поперечного сечения отливки. При любом математическом моделировании процессов литья учет теплопередачи играет основополагающую роль, коль скоро такое моделирование позволяет предсказать размещение участков значительной усадочной пористости. В определенной степени микросуточная пористость может допускаться, но она должна быть равномерно распределена и не превышать 0,5 % (в металлографической оценке), чтобы избежать заметного ухудшения механических свойств.

С нарастанием усадочной микропористости характеристики длительной прочности ухудшаются в большей мере при промежуточных (около 760 °С), нежели при высоких температурах (рис. 15.5). Снижение пластичности и чувствительность к надрезу как результат пористости проявляются более всего при пониженных температурах. С увеличением микроусадочной пористости все большее значение приобретает размер живого сечения образца или детали.

Важным средством для достижения и поддержания необходимых механических и физических свойств является управление размером зерен. Обычно стремятся, чтобы в поперечном сечении присутствовало достаточно большое количество равноосных зерен различной кристаллографической ориентации, однако достичь этого в тонких сечениях нередко бывает затруднительно. Поэтому стараются подобрать какое-нибудь зародышеобразующее покрытие лицевой поверхности литейной формы, температуру изложницы и металла и другие параметры, ускоряющие зарождение и кристаллизацию зерен.

Созданием мелкозернистой структуры обычно улучшают разрывные свойства, сопротивление усталости и ползучести при пониженных и промежуточных температурах (рис. 15.6). Измельчение зерна за счет относительно быстрой кристаллизации сопровождается более равномерным распределением выделений γ' -фазы и склонностью к формированию массивных коагулированных карбидных частиц. Такую форму карбидных частиц предпочитают форме иероглифов, особенно в условиях, способствующих развитию усталостных явлений. Тогда карбидные частицы не принимают участия в формировании свойств суперсплава. Если же рабочая температура повышается и нет непрерывных плен структуры типа "ожерелье",

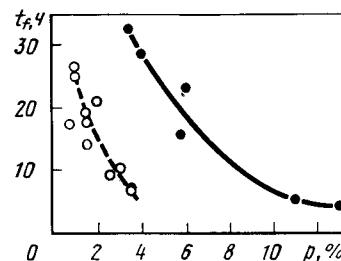


Рис. 15.5. Влияние микропористости p на длительную прочность при различных температурах [(—) 982 °С, 200 МПа; (---) 760 °С, 649 МПа]

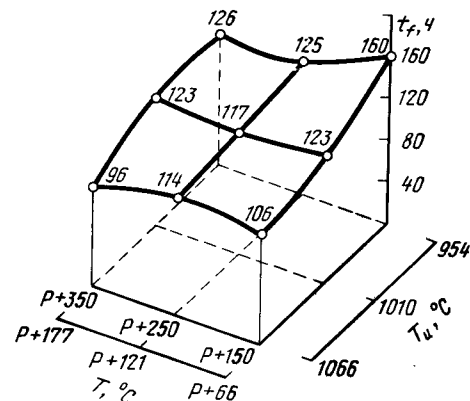


Рис. 15.6. Влияние переменных параметров литья на характеристики длительной прочности стержневых гладких образцов при промежуточной температуре (760 °С); $\sigma = 690 \text{ МПа}$

карбидные выделения оказывают важное упрочняющее влияние на границы зерен.

Чтобы обеспечить высокотемпературную длительную прочность, требуется медленное затвердевание и охлаждение, позволяющее получить грубое зерно в процессе кристаллизации и более грубые выделения γ' -фазы в процессе охлаждения (рис. 15.7). Выигрыш в высокотемпературной прочности является результатом снижения общей протяженности границ зерен, но при этом надо ожидать большего разброса свойств из-за беспорядочной кристаллографической ориентации зерен. Обеспечить желаемую оптимальную микроструктуру турбинным лопаткам трудно, поскольку тонкие лопасти, работающие при самой высокой температуре, нуждаются в грубом зерне, а более массивная корневая часть лопаток, не требующая столь высокой длительной прочности, должна обладать мелкозернистой структурой. Коль скоро достичь такого варьирования с помощью обычной литейной практики не удастся, можно предусмотреть литниковые каналы вдоль кромок пера; поток расплава, подаваемый по этим каналам, обеспечивает преднамеренное создание термических узлов и позволяет локально понизить скорость кристаллизации

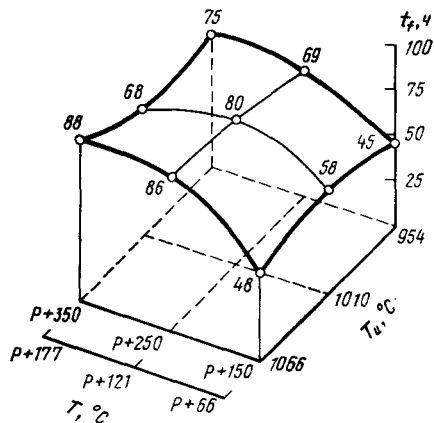


Рис.15.7. Влияние переменных параметров литья на характеристики длительной прочности стержневых гладких образцов при высокой температуре (927 °C); $\sigma = 241$ МПа

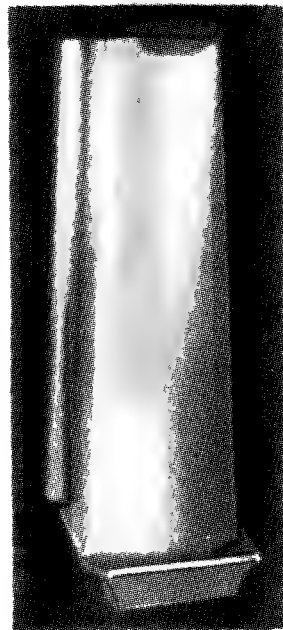


Рис.15.8. Расположение литника по задней кромке обеспечивает равномерную мелкозернистую структуру всей отливке

(рис.15.8). Тот же подход может помочь в предотвращении роста столбчатых зерен от кромок лопасти лопатки. При литье полых лопастей стержень, определяющий форму внутренней полости, теряет тепло медленнее оболочки изложницы. В результате зерна зарождаются на наружной поверхности отливки и растут в направлении внутреннего стержня; при этом нередко единственное зерно простирается на всю толщину стенки лопасти.

У тонкостенных отливок, особенно турбинных лопаток с равноосной микроструктурой, обычно не удается реализовать в полной мере их потенциальные высокотемпературные свойства. Ограничение возникает как совокупный результат зависимости свойств от размера, ориентации и свойств границ зерен, рабочей среды, защитного покрытия [3] (рис. 15.9). Это влияние сказывается в более раннем

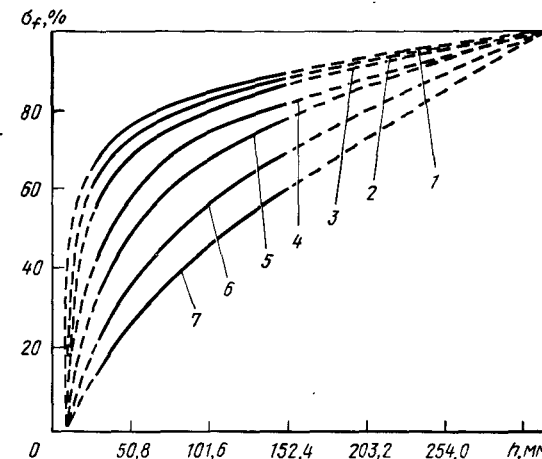


Рис.15.9. Снижение длительной прочности в тонких сечениях отливки. По оси ординат — доля (%) прочности (для стержня толщиной 6,25 мм) от ее максимального уровня; по оси абсцисс — толщина (мм) сечения отливки. Кривые соответствуют материалам с различной длительной прочностью, МПа: 1 — 621; 2 — 483; 3 — 345; 4 — 207; 5 — 138; 6 — 69; 7 — 34,5

возникновении и ускоренном росте трещин в условиях окисления и, соответственно, обеднении сплава по некоторым важным легирующим элементам. Поскольку модуль упругости в зависимости от ориентации может меняться от 124×10^6 до 331×10^6 ГПа, распределение действующего напряжения между немногими (одним-двумя) зернами, присутствующими в тонкостенном сечении, может оказаться неравномерным. Кроме того, ориентировка единственной границы зерен поперек оси напряжения создает благоприятные условия для быстрого распространения трещины. Защитные покрытия сдерживают окислительные эффекты, в этом их благотворная роль. Но покрытия не оказывают сопротивления рабочим нагрузкам, хотя и могут занимать наибольшую часть тонкостенного поперечного сечения; следовательно, повышается уровень напряжений, действующих на основной металл. При промежуточных температурах покрытие может оказаться хрупким, и тогда возникает возможность для появления концентраторов напряжения и ухудшения свойств. Значительно меньшую роль играет снижение поперечного сечения, если речь идет об отливках направленной кристаллизации. В этом случае нет ни поперечных границ, ни вредного влияния неблагоприятной ориентации зерен.

Измельчение зерна с помощью зародышеобразующего покрытия стенок формы носит двумерный характер. Поэтому на некоторую глубину от поверхности может распространиться рост зерен столбчатых, способных оказать существенное неблагоприятное влияние на свойства таких массивных (толстенных) деталей, как цельнолитые турбинные диски (рис. 15.10, а). Чтобы избежать подобных состояний, можно

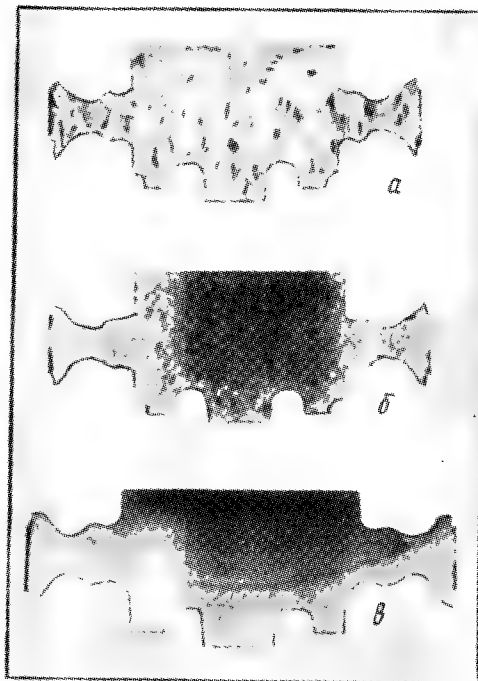


Рис.15.10. Макрошлифы сечения отливок после обычного литья (а), после измельчения зерна путем перемешивания расплава (б, процесс Grainex) и регулирования температуры заливки (в, процесс Microcas-X). Подобное измельчение зерна повышает механические свойства и улучшает характеристики их изотропности

в процессе затвердевания наиболее толстых сечений перемешивать расплав. Перемешивание заставляет крошиться растущие дендриты, и образовавшиеся фрагменты действуют в качестве зародышей кристаллизации в еще незакристаллизованном металле (рис. 15.10, б). К сожалению, в процессе такого затвердевания нарушается непрерывность питания и отливка получается более пористой. Некоторого улучшения сплошности можно затем достичь путем горячего изостатического прессования. К существенному повышению среднего уровня свойств такой процесс кристаллизации не приводит, однако разброс свойств в значительной мере снижается, и

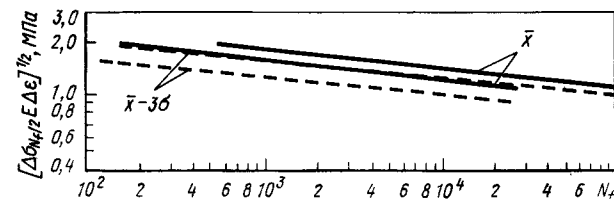


Рис.15.11. Улучшение характеристик малоциклового усталости (при 427 °С) путем измельчения зерна и воздействия ВИД; (—) — отливки, полученные с применением процесса Grainex; (---) — обычные отливки. Траектория нагружения — "треугольная волна". $A=\infty$. Параметр Нойбера: $[\Delta\sigma_{N/2} \Delta\epsilon]^{1/2}$

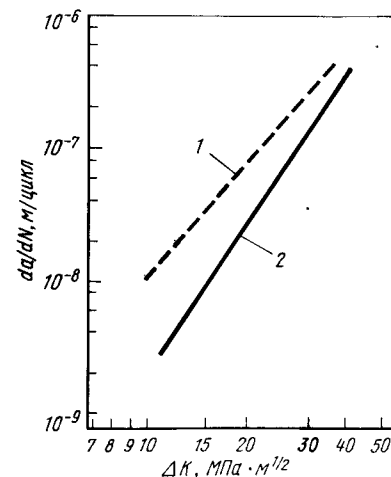


Рис.15.12. Влияние измельчения зерна на скорость роста da/dN усталостной трещины в компактных образцах ($H/W=0,6$; $B=12,7$ мм) при 427 °С; частота нагружения — 30 Гц; $A=0,1$; траектория нагружения — синусоида; (—) — отливка Grainex; (---) — обычная отливка

соответственно повышается их минимальный проектируемый уровень (рис. 15.11). Кроме того, измельчение зерен снижает скорость распространения трещины (рис. 15.12).

15.6. Процесс литья

Литье большинства суперсплавов проводят под вакуумом, чтобы избежать окисления присутствующих в их составе химически активных элементов. На воздухе отливают некоторые сплавы на кобальтовой основе, для этого используют индукционные печи или дуговые перекатные печи с непрямым нагревом. Вакуумное литье изделий с расчетом на формирование равноосной микроструктуры обычно выполняют на установке, состоящей из двух камер, каждая из них вакуумирована, камеры разделены заслонкой или клапаном. В верхней камере

размещен керамический тигель многоразового пользования, предназначенный для индукционного нагрева и расплавления металла. Обычно используют тигли из оксида циркония; целевым назначением могут быть применены кремнеземовые футеровки, если требуется особо высокая чистота сплава.

Заблаговременно взвешенную и подготовленную садку вводят через шлюз и подвергают быстрому расплавлению и нагреву до заданной температуры, обычно на 85–165 °С выше температуры ликвидус. Важно с большой точностью измерить эту температуру с помощью оптического пирометра. Для управления размером и ориентировкой зерен температура металла в литейном процессе значительно важнее, чем температура изложницы; к тому же от нее в сильной степени зависит появление и размещение микроусадочной раковины. Когда перегрев расплава достигает требуемого уровня, изложницу, подогретую до 870–1260 °С, быстро переносят из подогревающей печи в нижнюю камеру и вакуумируют. Затем изложницу поднимают на уровень разливки и быстро переливают в нее расплав; чтобы достичь хорошего заполнения и избежать холодных пробок и других дефектов подобного рода, важно обеспечить скорость и воспроизводимость условий переноса. Необходимо также точное расположение изложницы и соблюдение скорости разливки. Чтобы в максимальной степени обеспечить выполнение этих требований, процесс плавки и литья автоматизирован и подчинен программе, управляющей процессом по заданному замкнутому контуру. Заполненную изложницу опускают и выводят из установки.

Формирование усадочной раковины сводят к минимуму отчасти за счет сохранения в расплавленном состоянии головной, "питающей" части отливки; этого достигают, добавив в изложницу экзотермический материал немедленно после ее извлечения из установки.

Отливки направленной кристаллизации, моно- или поликристаллические, производят на оборудовании особой конструкции. Уникальной особенностью этой установки—печи является нагреватель, окружающий изложницу и поддерживающий ее температуру выше температуры ликвидус отливаемого сплава. Необходимый температурный градиент в этой изложнице с "открытым дном" обеспечен помещением изложницы на водоохлаждаемую медную холодильную плиту; изложница выдвигается из нагревателя со скоростью от 10 до 38 см/ч.

Чтобы сохранить непрерывность микроструктуры, скорость выдвижения изложницы обычно варьируют в соответствии со специальной программой.

Из-за различий в термическом расширении изложница после охлаждения обычно разрушается. Это облегчает ее удаление механическими средствами. До дробе- или пескоструйной обработки отдельные отливки отделяются от "сборки" посредством абразивной резки. После удаления изложницы весь набор отливок проверяют с помощью одного из имеющихся в промышленности методов контроля (проводят эмиссионный или рентгенофлуоресцентный анализ) на соответствие заданному составу сплава.

Основную часть стоимости отливки составляют затраты на операции по ее доводке, это большой и напряженный труд. Поверхностные дефекты сглаживают до определенных пределов с помощью абразивов; может потребоваться и механическое спрямление отливки до и после термической обработки для придания ей требуемых размеров и формы.

Тепловая обработка

Микроусадочную раковину можно устранить одновременным наложением газового давления и высокой температуры, способ известен под названием "горячее изостатическое прессование". Выбирают предельно высокую температуру, ограничивая ее уровнем, при котором еще не возникает плавление, но, если возможно, выше температуры сольвус для γ' -фазы. Большинство суперсплавов нагревают до 1200–1220 °С при давлении 103 МПа. При таких условиях достаточно 4–ч выдержки для завершения обработки. Если в сплаве содержится гафний, точка плавления понижена, и температуру снижают до 1185 °С при соответствующем повышении давления до 174 МПа. Сплавы повышенной прочности MAR-M 247 и IN-792Hf не реагируют на более низкие давления (предпочтительные с экономической точки зрения) при разумной продолжительности цикла обработки. Применение горячего изостатического прессования в значительной мере снижает разброс в характеристиках длительной прочности. Это снижение наиболее существенно при промежуточных температурах, когда роль пористости как источника локальной концентрации напряжения особенно значительна (рис. 15.13). Соответственно замечено улучшение характеристик усталостной прочности

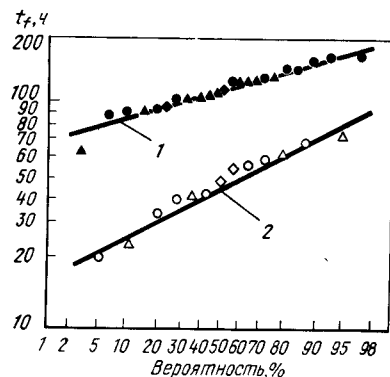


Рис. 15.13. Существенное повышение длительной прочности (при 760 °С и напряжении 649 МПа) за счет устранения микропористости методом ВИД:
1 — литье с применением ВИД; 2 — литье без применения ВИД

(рис. 15.14). К сожалению, в случае приповерхностной пористости полости сами оказываются под давлением и устранение пустот становится невозможным.

В ее традиционном смысле термическую обработку литейных суперсплавов не применяли до середины 1960-х гг. Пока в употребление не вошли оболочковые изложницы, литье по выплавляемым моделям выполняли с помощью толстостенных массивных изложниц, для которых характерны низкие скорости охлаждения, что приводило к старению отливок. С появлением оболочковых изложниц скорости охлаждения возросли,

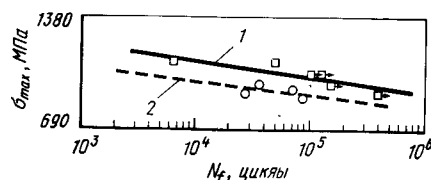


Рис. 15.14. Повышение усталостной прочности материала при литье с применением ВИД. Условия испытаний: $T=649$ °С; $A=1,0$; $f=30$ Гц; траектория нагружения — синусоида; амплитуда нагрузки — постоянная:
1 — литье с применением ВИД; 2 — литье без применения ВИД

и степень старения отливок стала зависеть от размеров их сечения и от множества переменных, характеризующих процесс литья. В сочетании с упрочняющим легированием довольно значительными добавками титана эти обстоятельства дали возможность за счет термической обработки свести к минимуму рассеяние свойств; в дальнейшем таким путем смогли улучшить все характеристики длительной прочности, поскольку научились растворять выделения γ' -фазы, образовавшиеся в процессе затвердевания и охлаждения отливки, и получать их вновь посредством искусственного старения.

Скорость охлаждения от температуры гомогенизации способна существенно влиять на характеристики длительной прочности, особенно в тех случаях, когда термическую обработку проводят после горячего изостатического прессования. Примерно при 1149 °С или несколько выше происходит распад менее стабильных карбидов типа MC, и образуются карбиды $M_{23}C_6$ и/или M_6C (как у сплавов IN-100 и MAR-M 246 соответственно). Если такое превращение совершилось, термическая обработка после горячего изостатического прессования приводит к заметному снижению длительной пластичности при промежуточных температурах.

Наличие зубчатых границ зерен благотворно влияет на характеристики длительной прочности выше эвктикогезивной температуры, поскольку тормозит зернограницное проскальзывание. Эта особенность может действовать в литой структуре, но утрачиваться в результате последующей операции горячего изостатического прессования или термической обработки, если скорость охлаждения не регулируется должным образом. Зубчатого строения границ зерен достигают ускорением охлаждения от температуры сольвус γ' -фазы, в этом случае образование и перемещение ее зернограницных выделений приводит к образованию и смещению отдельных участков границы зерен [4]. Предварительное условие такого процесса — превышение температуры сольвус γ' -фазы по отношению к температуре сольвус карбидных выделений.

Литейные дефекты

К числу дефектов, обычно появляющихся в отливках суперсплавов, относятся неметаллические включения, горячие надрывы (трещины), неслитины и некоторые микроструктурные особенности, присущие определенным системам сплавов. Хрупкие фазы (например, Лавеса или η -фаза) и особая форма зерен (например, закалочные, столбчатые) часто бывают неприемлемы, особенно для лопастей лопаток. Степень озабоченности по поводу тех или иных литейных дефектов меняется обратно возможности их обнаружения неразрушающими методами.

Неметаллические включения (рис. 15.15) обнаружить легче, чем другие дефекты, их появление порождает главным образом экономические проблемы, связанные с потерями на брак и переработку лома. Исключение составляют очень мас-

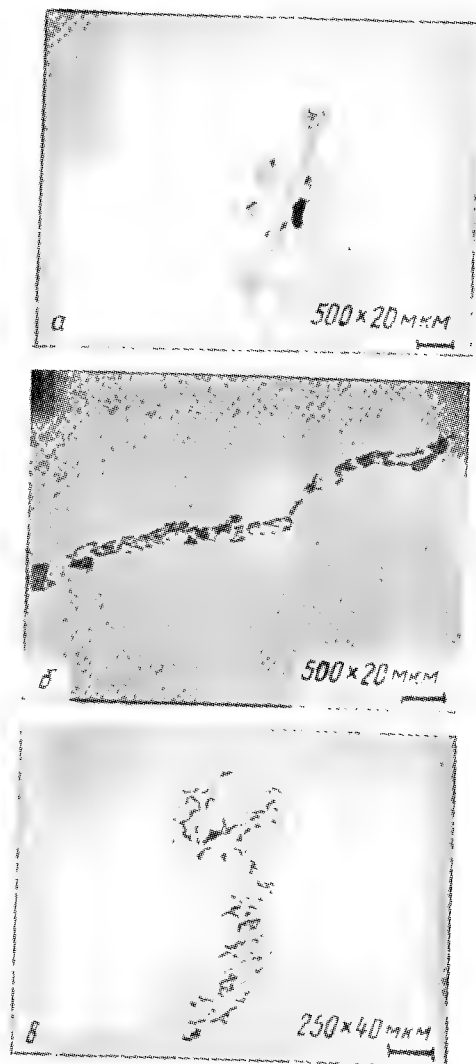


Рис.15.15. Типичный вид включений в отливках суперсплавов [4]

сивные сечения, основанием для их отбраковки должно быть значительно большее количество обнаруженных включений. Дефекты могут поступать из многих источников в процессе изготовления сплава, переплава или в результате выкрашивания покрытия на контактной поверхности изложницы. Определить источник можно по химическому составу включений (с помощью рентгеноспектрального анализа включений *in situ* в колонне растрового электронного микроскопа).

В процессе работы с некоторыми сплавами, особенно сплавами, содержащими гафний, разновидностью включений может стать дросс¹; его появление может быть обусловлено уровнем вакуума в процессе переплава и литья, и действиями оператора, управляющего работой литейной печи. Перед самой разливкой можно обеспечить прилипание дросса к стенке тигля, в котором вели переплав, но успешность такого приема зависит от искусства оператора. В последние годы приложено немало усилий, чтобы понизить количество включений, вносимых различными источниками. В процессе изготовления большинство суперсплавов фильтруют сквозь сетчатую пенокерамику, содержащую 4-8 ячеек/см. В определенных случаях дополнительное фильтрование проводят в процессе литья. При литье ответственных деталей из таких сплавов, как INCO 718, содержащих множество химически активных элементов, фильтрование в большинстве случаев является обязательной стандартной операцией.

Горячие надрывы создаются, когда изложница при высоких температурах вынуждает отливку пластически деформироваться, так что едва закристаллизовавшийся металл расчленяется. Событие это развивается под влиянием геометрии детали (например, когда ее форма предусматривает сопряжение тонких и толстых сечений), а причиной служат стесненности, проистекающие из значительной разницы между материалами стержня и изложницы в характеристиках термического расширения. Обычно надрывы привязаны к поверхности отливки. Однако обнаружить их неразрушающими методами бывает трудно, коль скоро они заполнены оксидами, образовавшимися по мере того, как отливка остывала. Нередко детали подвергают термоциклированию примерно при 1095 °C в вакууме или

¹ Окалина, изгарь, остатки шлака. Прим. перев.

водороде, чтобы разрушить оксиды и облегчить их обнаружение методами люминесцентного контроля. Неслитины возникают, когда два продвигающихся потока расплавленного металла встречаются, но не вступают в металлическую связь друг с другом из-за разделяющей их тонкой оксидной пленки; в этих условиях металл по обе стороны этой поверхности раздела кристаллизуется независимо. Обнаружение дефектов этого типа чрезвычайно затруднительно, и коль скоро эти нарушения обнаружены, специалисты изменяют конструктивное решение литейного процесса.

Существует ряд нежелательных фаз, которые могут появляться в отливках суперсплавов. К их числу относятся т.п.у. (топологически плотноупакованные) фазы, которые обычно появляются в зонах отливки, затвердевающих в последнюю очередь. До середины 1960-х гг. были разработаны многие суперсплавы, склонные к образованию σ -фазы (рис.15.16, а) либо на ранней стадии, в процессе кристал-

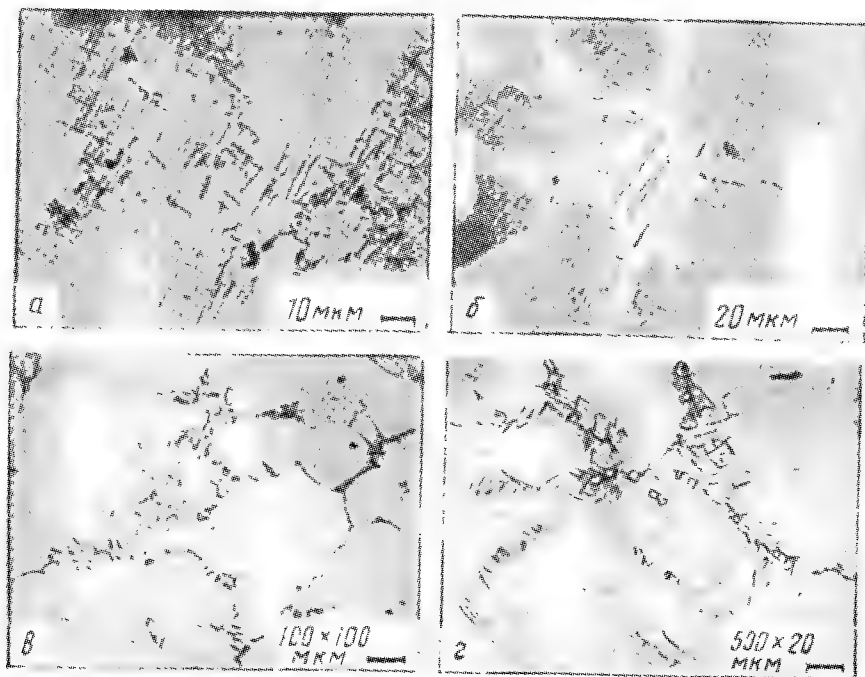


Рис.15.16. Вид фаз, присутствующих в некоторых суперсплавах: а — σ -фаза; б — η -фаза; в — фазы Лавеса; з — δ -фаза

лизации, либо в эксплуатации; появление σ -фазы ухудшает характеристики длительной прочности. Чтобы подавить эту склонность, пришлось оптимизировать химический состав такого популярного сплава, как IN-100. Сплавы более поздней разработки избежали опасности появления σ -фазы благодаря применению Программы фазовых расчетов (PHACOMP). Можно обнаружить η -фазу $Ni_3(Ti, Nb, Ta)$ в утолщенных частях массивных отливок (рис.15.16, б), например, в ступице цельнолитых турбинных дисков, а также в тонких сечениях отливок из некоторых новейших суперсплавов с высоким содержанием титана и тантала (например, сплава IN-792). Поскольку η -фаза очень хрупкая, допускаемая деформация чрезвычайно мала, и все время есть опасность возникновения трещин в процессе нормальной эксплуатации двигателя или механической обработки детали. Посредством гомогенизирующей термической обработки не удастся растворить η -фазу, так что необходимо избегать или снижать до минимума вероятность ее появления путем надлежащего управления химическим составом или режимом литейного производства деталей.

Сплав IN-718 был разработан как деформируемый дисковый материал с хорошей свариваемостью и превосходными характеристиками прочности примерно до 650 °C. Современная практика высококачественного промышленного производства включает использование чистых (первичных) сырьевых материалов, вакуумной выплавки, фильтрования; на этой основе сплав IN-718 теперь предпочитают использовать в качестве материала главного корпуса и других крупных элементов конструкции двигателя, которые изготавливают литьем с последующим горячим изостатическим прессованием и термической обработкой (рис.15.17). В литой структуре могут присутствовать фазы Лавеса (рис.15.16, в); чтобы обеспечить сплаву требуемые свойства, содержание фаз Лавеса должно быть минимальным. Этой цели можно достичь путем гомогенизации при 1120 °C или выше; длительность гомогенизации определяется фактической степенью ликвации. Горячее изостатическое прессование и/или гомогенизирующая обработка способны вызвать нежелательное растворение выделений δ (Ni_3Nb) фазы, являющихся нормальной компонентой микроструктуры (рис.15.16, з); такое растворение сообщает изделиям чувствительность к надрезу в условиях ползу-

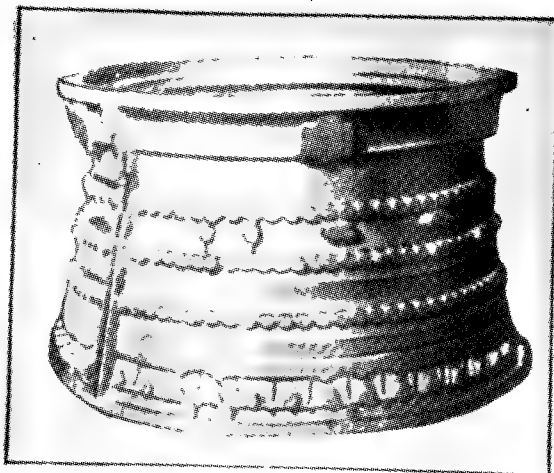


Рис.15.17. Типичный вид крупной литой конструкции

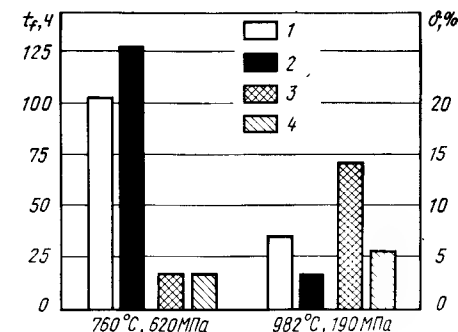
чести. Недавнее исследование [5] указывает, что повторное выделение δ -фазы при 871°C с последующей термической обработкой на твердый раствор по заданному режиму позволяет решить проблему чувствительности к надрезу без каких-либо побочных эффектов.

Свойства и поведение многих деталей "определяются размером зерен"; применительно к лопасти лопаток может быть назначен и минимальный, и максимальный размер зерен. Существует тенденция к образованию "закалочного" зерна по тонким кромкам; это чрезвычайно мелкое зерно (класса 3–5 по классификации ASTM), лишенное характерных признаков,



Рис.15.18. Локальная мелкозернистость литой структуры в зоне ускоренного охлаждения без признаков дендритности ("chill grain") (в задней кромке лопасти лопатки увеличено)

Рис.15.19. Влияние мелкозернистости на такие характеристики длительной прочности (на примере сплава MAR-M 247), как долговечность (размер зерна: 1 – ASTM00; 2 – ASTM 4) и деформация разрушения (размер зерна: 3 – ASTM00; 4 – ASTM 4); δ – удлинение



присущих дендритной структуре (рис. 15.18). Естественно ожидать, что тем самым локальное сопротивление материала ползучести существенно снижается (рис. 15.19). Аналогичным образом столбчатые зерна, растущие от ведущей и ведомой кромок лопасти отрицательно влияют на усталостную долговечность детали. В обоих случаях проблему отклонений в характере микроструктуры решают отладкой параметров литья и расположения литниковых питателей.

Неразрушающие методы контроля

Большинству отливок из суперсплавов принадлежит решающая роль в конструкции двигателя. Поэтому средства неразрушающего обнаружения дефектов этих отливок очень важны, затраты на них, включая потери по отбраковке и переработке лома, могут достигать 20 % стоимости отливки. Помимо визуального контроля и проверки размеров наиболее популярны сегодня такие методы инспекции, как фотоавтордиографическая и люминесцентная дефектоскопия. Последние усовершенствования в прямой радиометрической дефектоскопии придали ей чувствительность, фактически не уступающую чувствительности пленочных методов. Инспекция стала экономически выгодной благодаря усовершенствованию средств визуализации (различные видеокамеры, экраны и другие средства) и использованию компьютерных методов.

В зависимости от потребностей пользователя могут применяться методы проникающей люминесценции, обладающие различной чувствительностью. Для обнаружения дефектов необходимо, чтобы они имели выход на поверхность детали и размер, достаточный для проникновения люминесцентного вещества.

Таблица 15.1. Методы дефектоскопии для различных видов литейных

Метод дефектоскопии	Виды дефектов*					
	Микро- усадка	Газовая пористость	Несли- тины	Горячие надрывы	Включе- ния	Остатки стержня
Рентгеновская	2	1	5	4	1	3
Нейтронная	—	—	—	—	—	1
Си Ти	—	—	—	—	—	—
Люминесцентная проникающая	3	—	4	2	2	—
По вихревым токам	—	—	2	2	—	—
Ультразвуковая	—	—	—	—	—	—
Химическим травлением	—	—	—	—	—	—
Акустоэмиссионная	—	—	—	—	—	—
Рентгеноструктурная	—	—	—	—	—	—

* Надежность: 1 — высокая (наилучшая из доступных); 5 — низкая, — — для

В отличие от практики, применяемой в отношении деформируемых материалов, для обнаружения дефектов в отливках не применяют ультразвуковую дефектоскопию из-за их более грубого зерна. Однако технология развивается в направлении производства мелкозернистого литья, поэтому можно ожидать, что спрос на их ультразвуковую дефектоскопию возрастет. Сводка этих и других методов дефектоскопии, а также типов дефектов, обнаруживаемых звуковыми методами, приведена в табл. 15.1.

Будущие разработки

Благодаря разработкам в области технологии литья улучшены служебные свойства изделий из суперсплавов, расширены возможности придания изделиям требуемой формы, открыты пути для использования новых сплавов. К числу новых разработок в области литейного процесса относятся технологии производства изделий монокристаллических и с мелкозернистой равноосной структурой, эвтектических композитов *in situ*, двойных отливок. К последнему процессу обращаются в том случае, когда предстоит изготовить сборку из двух или большего числа литейных деталей (обычно из сплавов различного состава), находящихся в тесной механической или металлургической связи¹. Особенно интересен процесс изготовления турбинных дисков и сопел. Присоединение отливок

¹ Конкретно механизм или природа "металлургического соединения" или "связи" (metallurgical joint) в тексте не расшифрованы. В данном случае ближе всего понятие "сварка". Прим. перев.

дефектов

Толщина стенки	Размер зерен	Трещины	Полос- чатость	Разориен- тация	Рекристаллизованные зерна
—	—	5	5	—	5
—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—
1	—	1	—	—	—
—	—	1	—	—	—
3	—	3	—	—	—
—	1	—	1	3	1
—	—	1	—	—	—
—	—	—	—	1	—

данного дефекта в настоящее время не применяют.

(в данном случае направляющих и рабочих лопаток) происходит в керамической изложнице, содержащей соответствующую полость (в данном случае для бандажного обода и диска), заливаемую жидким сплавом альтернативного химического состава.

Будучи экономически эффективным использование суперсплавов в крупногабаритных сложных литых конструкциях будет развиваться при условии, что может быть повышен уровень разрывных свойств и сопротивления малоциклового усталости. Чтобы это условие реализовать применительно к сечениям толщиной от 7,6 до 12,7 мм, ведут масштабные разработки по измельчению зерна за счет снижения температур перегрева в процессе литейного производства (рис. 15.11, в). Подобное решение не согласуется со стремлением повысить

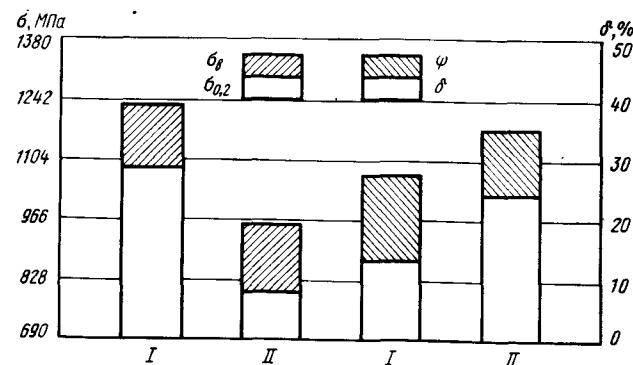


Рис. 15.20. Разрывная прочность сплава IN-718 в зависимости от размера зерна: I — мелкое зерно (ASTM 3); II — обычное зерно (ASTM 000)

температуру заливки, цель которого улучшить жидкотекучесть сплава и заполняемость формы, особенно в ее тонких сечениях. В тех случаях, когда все эти условия в совокупности удается удовлетворить и получить в отливке зерно класса ASTM-3 или мельче, свойства литого изделия приближаются к свойствам изделия из деформируемого сплава (рис. 15.20).

В сегодняшней практике значение противоусталостной стойкости, как фактора, определяющего долговечность деталей из суперсплавов, во все большей мере превосходит значение характеристик их длительной прочности. Это положение относится к изделиям и из деформируемых, и из литейных сплавов. Местом зарождения усталостного разрушения стали главным образом оксидные включения. В конце 1970-х гг. предприняты самые крупные шаги [6] в части производства чистых порошковых суперсплавов, предназначенных для последующего консолидирования в виде сверхвысоконадежных дисков из деформируемого порошкового материала. Пришли к заключению, что после обычной вакуумно-индукционной выплавки суперсплава его загрязненность можно существенно снизить путем рафинирующего электронно-лучевого переплава на холодном поду, но и в процессе производства порошка на поверхности порошинок образуется оксидная пленка, и это приводит к некоторой утрате преимуществ, полученных благодаря предшествующим операциям по очистке сплава. В то же время на литейном производстве изделий из суперсплавов стали применять керамические сетчатые фильтры (с плотностью 4–8 ячеек/см), чтобы снизить количество включений, оставшихся в материале после вакуумно-индукционной плавки. Материал, получаемый после электронно-лучевого переплава на холодном поду, по своей чистоте является шагом вперед; этот материал относится к числу кандидатов для применения в особо ответственных изделиях, однако его продолжают исследовать, поскольку он дает низкий полезный выход в литейном производстве из-за все еще чрезмерно остаточного содержания неметаллических включений. Итак, желательно иметь материал повышенной чистоты, однако реализовать его преимущества не удастся, пока в распоряжении не будет усовершенствованных тиглей для переплава и изложниц, не усугубляющих проблему "загрязнений". Гарнисажные печи, подобные тем, что многие годы используют при литье титановых сплавов, — привлекательный вариант оборудования, которое может быть использовано при производстве литых конструкций, а при соответствующем видоизменении (использовании электронного пучка), в производстве отливок направленной кристаллизации [7].

Турбинные лопатки направленной кристаллизации, поли- и монокристаллические, производят в большом количестве для использования на ступенях высокого и низкого давления. Можно ожидать, что этот метод направленной кристаллизации применят и для производства лопаток крупных наземных газовых турбин, а процессы обработки и сами планы будут усовершенствованы. Сегодня требуется, чтобы кристаллографическое направление <001> монокристаллических литых лопаток было ориентировано под углом $\pm 15^\circ$ к их установочной оси; ограничений по вторичным ориентировкам нет. Это требование удовлетворяют, применив селектор кристаллов типа "поросычий хвост" [8]. По соображениям жесткости или повышения усталостной долговечности может потребоваться соблюдение определенных вторичных ориентировок лопатки (например, хордовой ориентации); и этом случае при выращивании кристаллов используют метод затравок [9]. При таком подходе можно изготовить из определенных суперсплавов монокристаллическую лопатку с любой главной кристаллографической ориентировкой и соответствующим уровнем длительной прочности (рис. 15.21) [9].

Первым сплавам для монокристаллических изделий присуще очень низкое содержание элементов, упрочняющих границы зерен (C, B, Zr и Hf), и высокое содержание хрома, тантала и алюминия [10]. К числу главных недостатков относится собственная дороговизна легирующих, особенно тантала, а также узость "окна" между температурой сольвуса γ' -фазы и точкой начала плавления

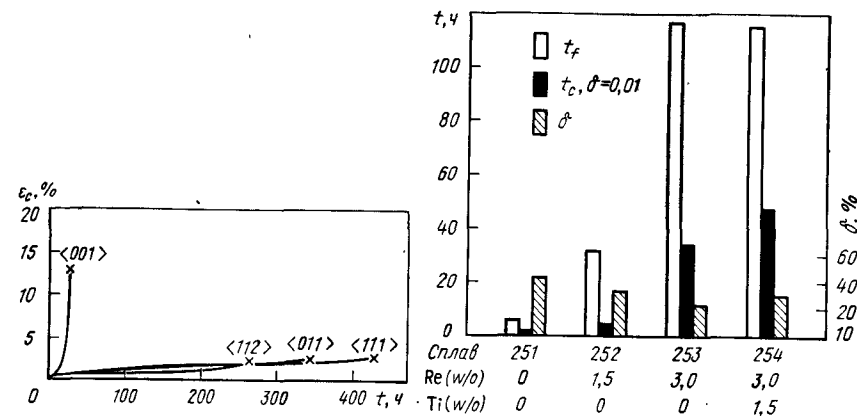


Рис.15.21. Характер ползучести монокристаллов в зависимости от их главной кристаллографической ориентации при 1093 °C и 138 МПа [9]

Рис.15.22. Улучшение характеристик высокотемпературной длительной прочности при введении малых добавок

этих сплавов. Последующие разработки учли эти обстоятельства, содержание тантала было понижено на 6 % (по массе), а температурный интервал для термической обработки увеличен с 8 до 47 °C. Дальнейших усовершенствований сплавов для литых монокристаллических изделий можно ожидать от хорошо рассчитанного и проверенного легирования рением [11], чтобы повысить прочность (рис. 15.22), и небольших добавок гафния и иттрия, улучшающих противоокислительную стойкость. Поскольку химически два последних элемента очень активны и восстанавливают материалы покрытий (Al, Zr) на лицевой (контактной) поверхности оболочковых изложниц, требуются более стойкие огнеупоры, чтобы сохранить содержание Hf и Y на заданном низком уровне.

Все большую поддержку со стороны правительства и промышленности находит автоматизация литья по выплавляемым моделям. Эта деятельность уже привела к улучшению качества и экономических параметров продукции в части производства изложниц и отливок направленной кристаллизации. Близки к реальности полностью автоматизированные вакуумные печи для литья изделий с равноосной структурой, а некоторые функции поддаются программированию на уже действующем оборудовании. Главным тормозом в настоящее время является осуществление точных замеров температуры. Ранее мы уже упоминали, что началом автоматизации литейного производства будет прогресс в автоматизации неразрушающей дефектоскопии. Большой интерес привлекает развитие компьютерного моделирования процессов кристаллизации. Число переменных, оказывающих свое влияние на свойства продукции, весьма значительно; принимая во внимание это обстоятельство и учитывая существующие допуски, было бы слишком рано предсказывать степень успеха, который ожидает такое моделирование, тем более что большинство изделий из суперсплавов отличается весьма сложной формой, а сведения об их физических свойствах пока что отсутствуют. Тем не менее, конструкторам было бы очень полезно иметь возможность для компьютерного проектирования и анализа пробных отливок при сохранении функций по окончательной отладке процесса за существующими технологическими методами.

В.Г. Коутс и Т.Е. Хаусон
(Wilford H. Coutts, Jr. and Timothy T. Howson,
Wyman-Gordon Co., North Grafton, Massachusetts)

Другие главы данной книги рассказывают о прогрессе, которого удалось достигнуть в части улучшения служебных характеристик суперсплавов. Оно досталось не легко, суперсплавы деформируются с трудом, но с легкостью разрушаются при деформировании. В данной главе мы расскажем о процессах обработки деформируемых сплавов, о применяемом оборудовании и наиболее важных параметрах, смысл и значение которых надо понять, чтобы успешно вести деформационную обработку.

Чтобы составить спецификацию того или иного процесса термомеханической обработки, необходимо определить, с какой целью она проводится. Для листового материала целью обработки может быть некоторое уравновешенное сочетание в характеристиках прочности, формовости и свариваемости. Для кованных дисков обработка должна обеспечить рациональное сочетание прочности, необходимой на случай заброса оборотов двигателя, сопротивления ползучести, чтобы предотвратить эрозию законцовок, чистоту по включениям и мелкозернистую структуру для хорошего сопротивления зарождению трещин малоциклового усталости, замедленное подрастание трещины, чтобы продлить длительность эксплуатации до капитального ремонта.

Определение механических свойств этих материалов путем проведения испытаний — дорогостоящий и медленный процесс. Чтобы проверить воспроизводимость термомеханической обработки, нередко пользуются картинками микро- и макроструктуры. Металлографические методы могут пригодиться и для поиска строчных скоплений хрупких фаз; подобные скопления порождают проблемы пластичности, продемонстрированные на рис. 16.1 и в табл. 16.1. Понятия, связанные с микроструктурой, будут часто встречаться в этой главе.

Интенсивность и тщательность испытаний, направленных на проверку механических свойств или металлографических особенностей, невероятно велики.

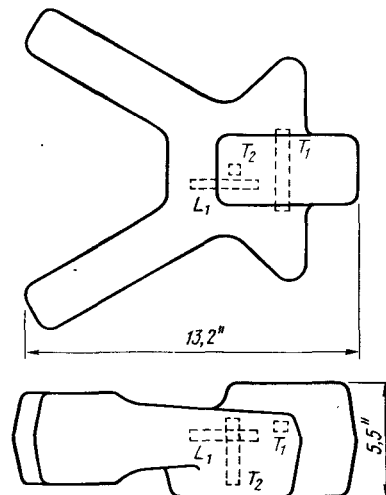


Рис. 16.1. Фасонная заготовка из сплава René 41, полученная свободной ковкой. Перед ковкой ось исходной заготовки была параллельна линии L1. Механические свойства при растяжении приведены в табл. 15.1

Таблица 16.1. Ориентационная зависимость разрывных механических свойств сплава René 41 после фасонной штамповки¹

Ориентировка	$\sigma_{0.2}$, 6,8 МПа	σ_B , 6,8 МПа	δ , %	Ψ , %
При комнатной температуре				
Продольная 1	125,0	174,6	30,0	32,8
Поперечная 1	126,2	163,6	16,0	18,2
Поперечная 2	129,3	162,5	16,0	16,8
При 700 °С				
Продольная 1	108,1	142,0	17,0	17,5
Поперечная 1	104,0	139,7	14,5	16,8
Поперечная 2	104,0	135,2	14,0	18,8

¹ Термическая обработка: 4-ч выдержка при 1080 °С, закалка в масло, 16-ч старение при 760 °С, охлаждение на воздухе. Сокращения: $\sigma_{0.2}$ — условный предел текучести, σ_B — временное сопротивление разрыву (предел прочности), δ — относительное удлинение, Ψ — поперечное сужение.

Цель испытаний — продемонстрировать действенность управления процессом обработки. Это управление необходимо почти на всех этапах производства, поскольку свойства весьма зависимы от технологической предыстории материалов. К числу процессов, которыми необходимо управлять воспроизводимым образом, относятся первичная и вторичная плавка, гомогенизация, металлургический передел слитков, горячее и холодное (если требуется) деформирование, термическая обработка. Управляемый процесс действует в установленных пределах, однако оптимальные пределы, удовлетворяющие и качеству, и ценовым критериям, обычно никому не известны. Поэтому в промышленности приходится пользоваться современными способами интенсивного испытания продукции.

Качество диска — жизненно важный фактор с точки зрения безопасности полетов, а также по экономическим соображениям. Необходимо больше понимания по отношению к факторам, которые воздействуют на поведение диска; это понимание должно зиждиться на знании металлофизической природы сплава или на эмпирических результатах, если они — единственное, что имеется в распоряжении. На усовершенствование дисков направляют свои усилия многие исследователи в правительственных учреждениях и на предприятиях, связанных с производством двигателей, потреблением заготовок дляковки и проката, а также в университетах. В списке литературы отражены лишь немногие примеры этой деятельности.

Несмотря на медленный прогресс в понимании поведения суперсплавов, в искусстве их производства и применения были сделаны очень крупные шаги. Часть из них мы отразим в данной главе. Прогресс сдерживается рамками собственности (1), чрезвычайно высокой стоимостью экспериментов (2), для которых крайне необходимо сотрудничество, и малоприспособленностью оборудования, предназначенного для измерения в деформации, скорости деформации и температуры деформируемого металла (3). С учетом этих обстоятельств авторы надеются дать описание современного состояния, в котором пребывает практика термомеханической обработки суперсплавов.

Наконец, дадим некоторые прогнозы относительно направлений технического прогресса в ближайшие 5–10 лет, а также некоторых исследований, которые надо осуществить для реализации этого прогресса.

16.1. Современные процессы промышленной металлообработки

Обжатие слитков на заготовку

Прежде чем приступить к операциям штамповки иликовки, слитки суперсплавов, полученные в результате вакуумно-дугового или электрошлакового переплава подвергают предварительному обжатию на заготовку посредством прокатки или осадки на прессе. Цель этой обработки заключается в измельчении литой структуры. Обычно обжатие осуществляют в открытых штампах на гидравлических прессах ручного управления с относительно быстрым ходом и мощностью около 1815 т. Если есть необходимость, процесс такого передела может включать осадку в открытых плоских штампах с промежуточным нагревом заготовки.

В 1972 г. когда эта книга вышла в первом издании, обжатие слитков на заготовки проводили для измельчения макроструктуры с целью последующей инспекции методом макротравления и ультразвуком для заваривания микропористости и устранения дефектов поверхности слитка. В то время предстояло преодолеть две главные проблемы. Первая проблема — неравномерная структура заготовки — следствие такой практики обжатия, при которой слиток задавали только одним концом, обжимали, затем проводили промежуточный отжиг, после чего задавали тот же слиток только другим концом. Вторая проблема — непреднамеренные неравномерности в размерах поперечного сечения; эти неравномерности ограничивали возможности ультразвуковой дефектоскопии, отрезку заготовок заданной массы, равномерное заполнение полости штампа. Основная цель обжатия остается той же — измельчить структуру отливки. Однако уровень требований к этому измельчению изменился: нужна не только более мелкая, но и более равномерная структура, это — условие пригодности материала для многих изделий.

Одним из факторов, побуждающих к улучшению микроструктуры, является сопровождающий это улучшение рост сопротивления малоциклового усталости. По таким причинам, как заниженная температура штамповки, неравномерное деформирование, захламленные штампы, замыкание штампов и трение, в микроструктуре штампованного изделия могут сохраниться фрагменты структуры обжатой заготовки, не устраняющиеся на протяжении всего процесса штамповки. Таким образом,

управление размером зерен и уровнем сопротивления малоциклового усталости у штамповок стало главным требованием, а равномерность структуры и качество заготовок (после предварительного обжатия) — менее строгим. В ответ на эти требования разработаны новые термомеханические режимы обжатия, а промышленные предприятия установили у себя автоматизированное оборудование [2], способное с хорошей воспроизводимостью провести первичное обжатие слитка по всей длине и придать ему заданную форму.

Вторым фактором, побуждающим к улучшению структуры обжатой заготовки и доводки ее поверхности, — дальнейшее повышение результативности ультразвуковой дефектоскопии. Ее необходимость возникла в связи с тем, что стали проектировать свойства с учетом характеристик механики разрушения и приняли, что допускаемые напряжения зависят от размеров самого крупного дефекта, не поддающегося обнаружению. В настоящее время операция и последствия предварительного обжатия слитков привлекают беспрецедентное внимание; несмотря на это литература по обжатию слитков суперсплавов весьма ограничена [3, 4].

Прессование

Прессование активно используют для производства бесшовных труб [5], применяемых в реакторных теплообменниках, для первичного передела слитков на заготовки под дальнейшую обработку давлением, для консолидирования порошков. Применению операции прессования способствовало широкое внедрение жидкого стекла в виде смазки. Мощность распространенного оборудования превышает 18144 т. В некоторых случаях скоростью пуансона управляют по величине хода поршня (ползуна).

Опубликованы [6] результаты интенсивных исследований в области горячего деформирования и прессования сплавов на никелевой основе различного химического состава при различных температурах и скоростях деформирования. За счет снижения скорости деформации получено снижение установившегося усилия прессования, однако пиковое усилие распрессовки, необходимое для прорыва металла через очко, оставалось неизменным. Устранили это пиковое усилие, применив оболочку из углеродистой стали, так что максимальная наг-

рузка уже не превышала уровня, необходимого для установившейся стадии процесса.

Пересмотрели и рациональную форму матрицы. Ранее для обработки материалов аэрокосмической техники в большинстве случаев пользовались матрицами прямоугольной или конической формы. В новой геометрии матрица приобрела обтекаемую форму, со сглаженным входом и выходом, в результате не возникали участки с резким изменением скорости движения металла. Обтекаемая матрица по всем своим параметрам способствует повышению производительности процесса, полезному выходу металла и повышает равномерность его качества. Профиль обтекаемой матрицы оптимизировали [7] по результатам, полученным при математическом моделировании металлического потока.

Как и при других деформирующих операциях, усилие, необходимое для осуществления деформации, чувствительно к микроструктуре заготовки. Посредством термоциклирования достигали огрубления зерна и выделений γ' -фазы у обжатой заготовки из порошкового сплава MAR-M 200 (предварительно подвергнутого горячему изостатическому прессованию); было показано [8], что в результате такого огрубления структуры снижалось усилие холодного гидростатического выдавливания (гидроэкструзии).

Передел слитка на заготовку (для последующей обработки давлением) весьма активно осуществляют с помощью выдавливания применительно к высоколегированным, склонным к растрескиванию сплавам, таким как Astroloy. Гораздо реже выдавливание применяют для сплавов типа Waspaloy (INCO-718). Но применительно к порошковым материалам оно стало почти универсальным методом обработки [9], по мере того как в распоряжение поступает прессовое оборудование с улучшенной оснасткой, может расширяться применение выдавливания и для обработки литейно-деформируемых сплавов.

Прокатка

Оборудование для прокатки суперсплавов должно быть мощным [10]. Чтобы избежать краевых трещин, все операции необходимо выполнять быстро. В этом разделе внимание сосредоточено на прокатке листа, но особенности процессов прокатки колец и стержней также учтены. Листовой прокат часто используют как в состоянии прокатки, так и после отжига. 200

Это заставляет следить за соблюдением заданных размеров, доводкой поверхности, обеспечением формуемости и свариваемости продукции в гораздо большей степени, чем при других производственных процессах. В соответствующих публикациях [11] дано описание нагревательного цикла, деталей, узлов и рабочих параметров прокатного стана, необходимого количества проходов, травления, предотвращения искривлений продольной кромки, производительности процесса в отношении сплавов типа Nimonic.

Математические средства необходимы для расчета нагрузки оборудования и проектирования последовательности операций прокатки. Известна работа [12], в которой изучены характеристики сопротивления деформации при горячей прокатке сплавов Waspaloy, Hasteloy X и ряда других. Исследование выполнено для обжатий от 2 до 30 % за проход, что, по-видимому, охватывает весь диапазон обжатий, применяемых в промышленном производстве. Пользуясь регрессионным анализом данных, полученных с помощью специально оснащенного лабораторного стана, для каждого сплава найдены соотношения, которые характеризуют параметр сопротивления деформации. Для сплава Waspaloy этот параметр выглядит как

$$K=1842,0+291,5\dot{\epsilon}-1,378T-0,228T\dot{\epsilon}, \quad (16.1)$$

где K — параметр сопротивления деформации, $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации и T — температура. Характеристики микроструктуры в работе не приведены, однако, как указано в работе Kelly [12], полученные соотношения могут оказаться полезными, если ввести их в уравнение Сима (Sim), позволяющее прогнозировать прокатные нагрузки.

Недостающим звеном оставалась микроструктура, исследованием ее поведения занялись Динис-Рибейро и Селларс [13]. Регулируя исходную микроструктуру и измеряя адиабатический нагрев, они установили реальное соотношение между температурой начала прокатки, обжатием при прокатке, временем до операции закалки, исходной и конечной микроструктурой для сплавов Nimonic 80A, 90 и Waspaloy. Они предположили, что при 1000 °C статическая рекристаллизация начинается очень скоро после прокатки, но затем задерживается зернограницными карбидными выделениями. Поз-

тому изменение обжатия и температуры в диапазоне 950–1180 °С оказывало лишь незначительное влияние на степень рекристаллизации.

Сообщают также о различии в характере рекристаллизации при испытаниях на сжатие в условиях плоской деформации и при испытаниях прокаткой с обжатием на 10–40 %. В первом случае наблюдали динамическую рекристаллизацию, а во втором — только статическую. Это различие объяснили неравномерностью в локальных уровнях деформации, признав, что неравномерность в большей мере присуща сжатию в условиях плоской деформации, нежели прокатке. Динамическая рекристаллизация начиналась при испытаниях в условиях плоской деформации, когда локальная (но не средняя) степень деформации превосходила критический уровень. Однако при прокатке динамическая рекристаллизация не может начаться, пока не будет достигнут гораздо больший средний уровень деформации (обжатия), чем при сжатии в условиях плоской деформации; поэтому при испытаниях прокаткой в изученном диапазоне обжатий наблюдали только статическую рекристаллизацию. Это исследование наглядно показывает, насколько тщательная документированность и подробный анализ необходимы для надлежащей трактовки экспериментальных данных, полученных при термомеханической обработке.

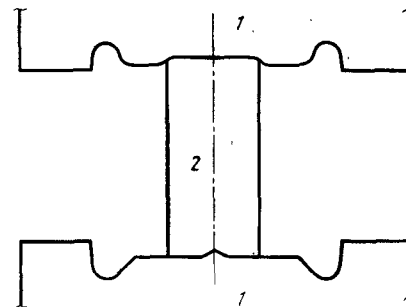
Ковка

Для ковки суперсплавов применяют самое разнообразное оборудование, от малых молотов до крупных прессов. Одной из важных переменных процесса ковки является скорость схождения штампов; она может быть и очень высокой — 7,62 м/с (при ковке на молотах), и очень низкой — $3,048 \times 10^{-4}$ м/с (при изотермическом прессовании на гидравлических прессах). В большинстве случаев усилие и временные характеристики удара на молотах регулирует оператор. Работу некоторых прессов также регулируют вручную, но на более современных прессах скорость пуансона, а также регистрация данных о прохождении обработки осуществляются с помощью микропроцессора.

В качестве другой переменной можно назвать захлаживание от штампов¹. Большинство поковок получают с помощью

стального инструмента, нагреваемого до 204–427 °С. Сейчас существуют значительные производственные мощности, использующие инструмент из молибденовых сплавов, который нагревают до температуры самих поковок. Используют и "горячие штампы", изготовленные из суперсплавов, их рабочие температуры достигают 649–982 °С. Достаточно полной определенности в этой области пока что нет. Различие в температурах штампов иллюстрировано на рис. 16.2.

Рис. 16.2. Температуры нагрева штампов, соответствующие методам штамповки суперсплавов, известным под названиями: "в обычных штампах" (204–437 °С), "в горячих штампах" (649–871 °С) и "в изотермических штампах" (982–1148 °С, температура штампов должна быть равна температуре штамповой заготовки): 1 — штамп; 2 — штамповая заготовка



Инструмент для изотермической ковки и ковки в горячих штампах стоит дорого. Однако его можно использовать для ковки на почти готовый профиль¹, что снижает и расходы сырья и затраты времени на механообработку. Поначалу эти методы применяли только для ковки дорогостоящих материалов. Однако стремление обеспечить более высокое качество ускоряет ввод методов ковки на почти готовый профиль, поскольку они снижают количество металла, подвергшегося захлаживанию от штампов (бойков), и, следовательно, повышают однородность микроструктуры в готовой детали.

Для изготовления вращающихся деталей реактивных двигателей обычно требуется ковка в закрытых штампах, поскольку периферийные части лепешек, изготовленные в открытых плоских штампах, лишены должной деформационной проработки. Одной из проблем, ставших на пути прогресса, был недостаток определенности в оценке деформационных градиентов. Вплоть до настоящего времени общепринятым критерием деформации служил процент осадки по высоте, хотя он дает неадекватную и даже ложную оценку. Новыми компьютерными средствами, позволяющими моделировать течение металла ме-

¹ В оригинале — "die chill". Прим. перев.
202

¹ С небольшими припусками для механообработки. Прим. перев.

тодом конечных элементов, можно прогнозировать значения деформации в поковках, а также скорости деформации и напряжения, возникающие в процессековки. Возможность моделировать процессковки на компьютере дает в руки конструктора и металлурга важный инструмент для проектирования и разработки этой операции.

Некоторые проблемы, связанные с операциейковки, иллюстрированы на рис.16.3–16.5. На поковках могут образовываться складки и заковы, нередко их появление связывают с неудовлетворительной конструкцией штампов, наличием технологических надрезов или насечек на заготовке (рис.16.3). Совершенствуя геометрию изделий, получаемых новыми методами предварительного обжатия слитков (см. выше [2]), можно будет облегчить эту проблему, например снизить склонность к образованию складок. Это позволит также увеличить отношение исходной высоты к исходному ди-

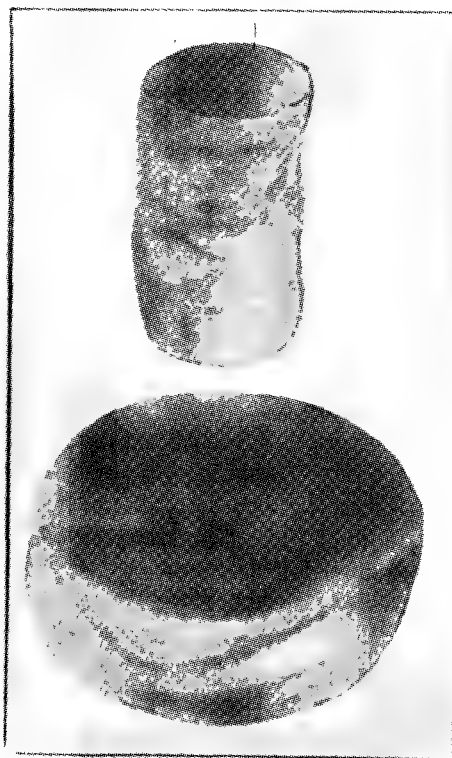


Рис.16.3. Иллюстрация склонности к превращению поверхностной волнистости в складки или "закавы" у заготовок никелевых суперсплавов повышенной жесткости (типа René 95), $\times 38$

аметру осаживаемой заготовки. Кроме того, заготовки большей длины (высоты) и меньшего диаметра обладают меньшим "конусом трения"¹ (объемом металла, испытывающего на себе влияние трения по поверхности раздела заготовки и штампа), в пределах которого рекристаллизация может не наступить. На рис.16.4 показано влияние трения и захолаживания от штампов при осадке сплава Waspaloy в обычных плоских стальных штампах. Упомянутый конус трения чувствителен и к профилю; это показано на рис.16.5 на примере профилированного диска, который получен непосредственно ковкой слитка. Затрудненность течения металла, обусловленная главным образом формой штампа, носит название "эффект штампового затвора".

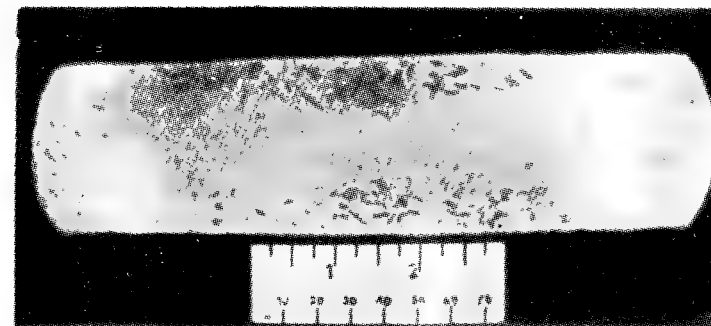


Рис.16.4. Поперечное сечение осадки из сплава Waspaloy после обжатия на 43 % грубозернистой сутунки. По верхней и нижней поверхностям осадки видны эффекты трения и захолаживания от контакта со штампом, а также эффекты пониженной деформацией на периферии

В прошлом изготовление детали обычно включало от двух до четырех серий последовательных операцийковки. В настоящее время улучшенная поверхность заготовок, качество микроструктуры и моделирование процесса позволяют во многих случаях обойтись единственной операциейковки. Это обстоятельство гармонирует и с вечно актуальными целями регулирования стоимости и управления процессом. Естест-

¹ В оригинале "friction cone". В отечественной специальной литературе это понятие обычно выражают более длинным словосочетанием: "коническая область затрудненной деформации металла", что отражает состояние металла, опуская его причину. *Прим. перев.*

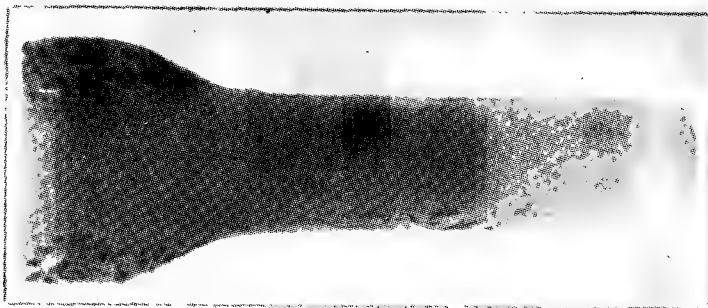


Рис.16.5. Турбинный диск из сплава René 95, полученный посредством прямой высадки слитка. Благодаря применению штампа с замком до некоторой степени сохранилась литая структура

венно, что приходится учитывать множество прочих факторов, таких как сложная геометрия поковки, деформируемость материала, износ штампов, проблемы смазки.

В кузнечных цехах все еще преобладает применение радиационного нагрева в печах с воздушной атмосферой, а регулирование температуры в пределах $\pm 14^\circ\text{C}$ — обычная норма. Желательно, однако, удерживать температуру и длительность операций в достаточно узких пределах, коль скоро мы пытаемся оптимизировать множество конкурентных факторов посредством, например, создания микроструктуры, обеспечивающей хорошие разрывные свойства, характеристики сопротивления ползучести и сопротивление зарождению трещины. Для решения подобной задачи значительная часть нагревательного оборудования не пригодна.

Особенности кузнечной практики могут различаться в громадной степени в зависимости от фазовых равновесий, желательного сочетания свойств, имеющегося в распоряжении оборудования, качества и размеров заготовки. Нередко соображения и решения по этому поводу являются предметом частной собственности, так что информация такого рода фактически не публикуется. Тем не менее, очень хорошие обзоры опубликованы в отношении многих сплавов, микроструктур, режимов термической обработки, а также множеству примеров по получению кованных деталей с заданными механическими свойствами [14–16].

16.2. Понятие о переменных параметрах процесса обработки

Цель

В 1972 г., когда вышла в свет эта книга (1-е издание), кузнецы, обрабатывавшие суперсплавы, преследовали две "микроструктурные" цели [1]. Из них первая вовсе не была "микроструктурной", а заключалась в том, чтобы "ковать на нужную геометрию и обеспечить нужные свойства с помощью термической обработки". Вторая заключалась в регулировании микроструктуры средствамиковки, чтобы получить как можно более мелкое зерно, улучшив тем самым сопротивление малоциклового усталости. В настоящее время "микроструктурных" целей по-прежнему две, но обе изменились. Одна состоит в достижении размера зерен 10–14 балла ASTM как средства обеспечить главным образом требуемую формуемость, прочность на разрыв, пластичность, сопротивление зарождению малоциклового усталостной трещины. Другая — в достижении размера зерен 4–8 балла ASTM, чтобы обеспечить главным образом необходимое сопротивление ползучести и распространению трещины.

Во всех случаях важно иметь равномерную микроструктуру, поскольку с ее неравномерностью связано серьезное снижение проектируемых служебных параметров. Раньше не-рекристаллизованные зерна не были включены в паспортную характеристику микроструктуры по размеру зерен, но теперь в рейтинговые характеристики изделий стремятся включить все виды зерен. Это усиливает стремление к равномерности микроструктуры.

Самые современные режимы термической обработки включают операции по "гомогенизации" при температурах ниже температуры сольвус. Поэтому заданный размер зерен должен быть обеспечен на стадии горячей обработки давлением. В некоторых случаях требуется, чтобы суперсплав обладал микроструктурой типа ожерелье, которую получают в результате термической обработки при температурах выше температуры сольвус. Этот тип микроструктуры, представленный на рис.16.6, получают в результате частичной рекристаллизации. Для нее характерно бимодальное распределение размеров зерен: крупные зерна окружены более мелкими рекристаллизованными. Однако подавляющее количество применений

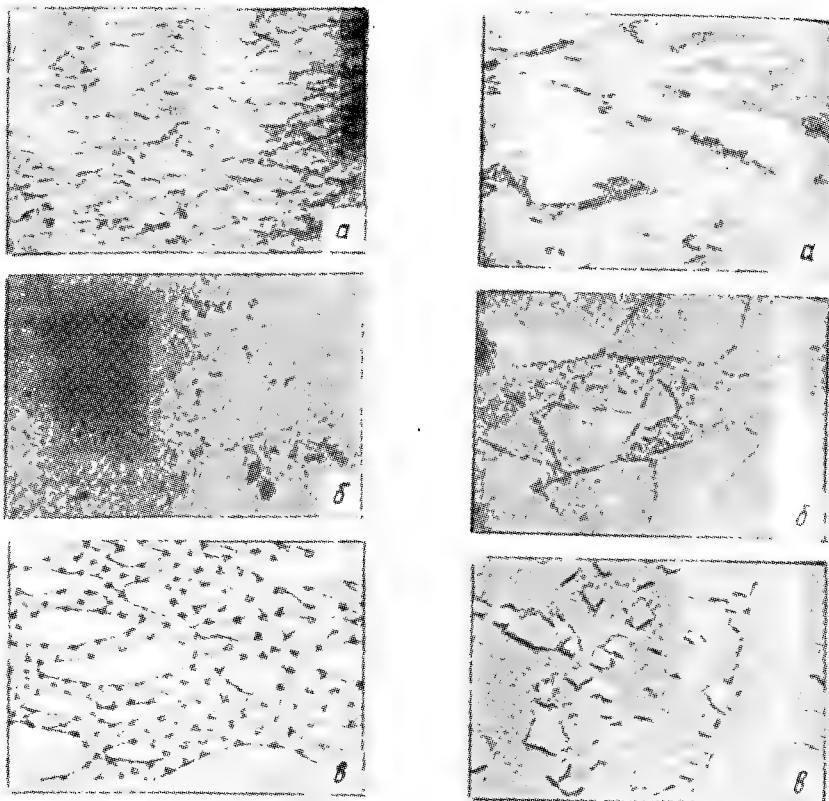


Рис.16.6. Частично рекристаллизованная структура "ожерелья" у сплава René 95 после тепловой деформации:
а — увеличение $\times 50$; б — $\times 250$; в — графическое изображение ($\times 250$)

Рис.16.7. Замедление миграции границ зерен в сплаве Astroloy частицами γ' -фазы; эффект возникает вследствие химической неоднородности материала:
а — $\times 50$; б — $\times 250$; в — $\times 5000$

требуется одной из двух описанных выше категорий равномерной микроструктуры.

Ясно, что одновременно все механические свойства быть оптимизированы не могут. В каждом отдельном случае одна группа свойств оказывается несколько подчиненной другим. Предметом рассмотрения был диск с "дуплексными" свойствами, обладающий мелкозернистой структурой в области ступицы, для придания этой области высокой разрывной и малоцикловой усталостной прочности, и более крупнозерни-

стой микроструктурой по ободу, чтобы повысить его сопротивление ползучести. Один из подходов к решению этой проблемы заключался в том, чтобы соединить материал обода с другим материалом (не обязательно тем же сплавом), образующим ступицу. В соответствии со вторым подходом получить разный размер зерна в этих зонах диска предполагали, применив особую форму штампов и особый режим термоциклической обработки. На сегодняшний день, однако, диски с дуплексными свойствами в реальных двигателях пока не применяют.

Гомогенизация химического состава сплавов

Цели, которые преследуют, добиваясь однородности микроструктурой, могут быть в сильной степени подчинены необходимой степени однородности химической. Кинетика зарождения выделений вторых фаз, огрубления частиц, а также подвижность границ чувствительны к колебаниям в химическом составе, которые имеют место в литом материале (рис.16.7). Чтобы понизить химическую ликвацию в слитке после вакуумно-дугового или электрошлакового переплава, в процесс деформационного передела слитков обычно включают цикл статической гомогенизации. Выбор верхнего температурного предела такой гомогенизации определяется температурой начала плавления и колебаниями температуры в печи, где предстоит проводить гомогенизацию. Иногда одной из дополнительных задач гомогенизации является устранение хрупких избыточных фаз типа фаз Лавеса в сплаве INCO 718.

В цикле гомогенизирующей термической обработки объемная диффузия обычно не способна полностью устранить ликвацию в литом материале. Помочь выравниванию химического состава при гомогенизации может миграция зерен, но зерно в "литой" микроструктуре уже очень грубое. Помочь выравниванию химического состава за счет миграции границ зерен все-таки можно, обеспечив подвижность границ зерен посредством некоторой деформации [17].

Охлаждение от температуры гомогенизации чревато активным и нежелательным выделением карбидов и других фаз по границам зерен и прочим поверхностям раздела. Однако иногда медленное охлаждение с целью получить выделения и

вызвать образование их плотных скоплений может быть необходимым.

Сопротивление металла пластическому течению

Для выбора параметров ковочного цикла, совместимых с имеющимся оборудованием, материалом штампов, заданными паспортными характеристиками продукции, весьма важно знать величину энергии, необходимой для деформирования того или иного суперсплава. К числу факторов, влияющих на напряжение течения, относятся температура, скорость деформации, исходная микроструктура, химический состав сплава. По поводу зависимости напряжения течения от температуры, скорости деформации и исходной микроструктуры для многих сплавов вроде Waspaloy, INCO 718, IN-100 и René 95 имеются достаточно точные сведения в литературе [18-21]. Данные о пластическом течении суперсплавов получены при испытаниях многими различными методами, включая сжатие, растяжение, кручение и метод *Gleeble*¹. Сегодня для получения сведений о пластическом течении самым распространенным методом испытаний является сжатие; с его помощью исследуют также деформируемость и получают информацию для построения аналитических моделей состояния материалов [22, 23].

Поскольку напряжение пластического течения уменьшается с ростом температуры, температуруковки выбирают как можно более высокую, насколько позволяют другие обстоятельства и цели, например обеспечение оптимальной микроструктуры и деформируемости. Напряжение течения мелкозернистой заготовки весьма чувствительно к скорости деформации, с замедлением деформирования оно уменьшается. Снизить скорость деформации стараются, чтобы уменьшить нагрузку на инструмент или обеспечить деформирование в условиях сверхпластичности. При малых скоростях деформации самым главным фактором становится температура инструмента. Чтобы предотвратить температурные потери заготовки важно поддерживать температуру штампов как можно ближе к температуре заготовки. В настоящее время в таких случаях отказываются от инструмента, изготовленного из обычных инструментальных сталей и суперсплавов, и используют мо-

либденовый сплав TZM, требующий применения вакуума или атмосферы инертного газа. На выбор скорости деформации (или ковочного оборудования) могут повлиять и другие факторы. Например, повышением скорости деформации можно увеличить производительность оборудования. Однако при этом могут возрасти нагрузки на инструмент, возникнуть чрезмерный адиабатический разогрев и локализация пластической деформации. Исходная микроструктура — особенно важный фактор, когда стремятся деформировать в режиме сверхпластичности. При данной температуре максимальная степень деформации, которой можно достигнуть в режиме сверхпластичности, возрастает с уменьшением размера зерен [21].

Tamura [6] анализировал химические факторы, влияющие на сопротивление выдавливанию у сплавов на никелевой основе. Из элементов, входящих в состав сплавов, наиболее мощное упрочняющее влияние оказывал ниобий, слабее — вольфрам и еще слабее — молибден. Упрочняющее влияние хрома было незначительным, а из остальных элементов большинство разупрочняло сплав. Поведение всех элементов коррелировало с константами диффузии в никеле при 1150 °C, и на этом основании сделан теоретический прогноз в отношении тантала, как самого мощного из возможных упрочнителей. Результатом исследований явилось регрессионное уравнение, позволяющее прогнозировать усилие выдавливания для сплавов с новым химическим составом.

При производстве поковок сплавы нового химического состава встречаются не часто, но новые конфигурации поковок — ежедневно. Прогнозирование требуемых ковочных нагрузок было делом искусства, основанного на практическом опыте. Но это положение меняется. Сейчас используют методики, позволяющие анализировать поведение слябов и прогнозировать нагрузки на инструмент; программы расчетов методом анализа конечных элементов в применении к моделированию течения металла дают очень точную информацию об усилиях, действующих на штампы. Одним из важных факторов, выходящих за рамки данного анализа, является трение (или смазка).

Горячая деформируемость

Горячая деформируемость зависит от двух характеристик — прочности и пластичности. При высоких температурах, изби-

¹ Подробнее см. гл. 18. *Прим. перев.*

раемых для горячей обработки давлением, в том числе дляковки суперсплавов, их деформируемость лучше, чем при более низких, поскольку при высоких температурах понижена прочность и повышена пластичность. Хорошая пластичность обусловлена динамическим возвратом и динамической рекристаллизацией, которые развиваются непосредственно в процессе деформирования [24, 26]. При некоторой достаточной степени деформации может быть достигнута стадия "установившегося течения", отличающаяся постоянным уровнем приложенного напряжения. Однако в промышленных условиях подобное течение с наибольшей вероятностью может быть обеспечено только при выдавливании (прессовании) или штамповке в режиме сверхпластичности.

Судя по имеющимся данным [19], весьма важно понимать, что представляет собой область хорошей деформируемости и каковы механизмы, действующие в ее пределах. В различных диапазонах температуры и скорости деформации изучали динамический возраст и динамическую рекристаллизацию сплавов Waspaloy и INCO 718 [19]. Было показано, что в тех областях, где развивается динамический возраст (но не динамические рекристаллизация), в процессе деформирования в местах стыка трех зерен образуются поры, и это вредно сказывается на результатах последующего деформирования.

Созданы методики для построения карт, пригодных для выбора параметров горячей обработки давлением. На опубликованных картах [26] в координатах температуры и скорости деформации ограничены области, в которых действуют различные механизмы повреждения, а также области, где теплую и горячую обработку давлением можно вести, не опасаясь повредить материал. К сожалению, применительно к суперсплавам подобные карты обработки опубликованы не были.

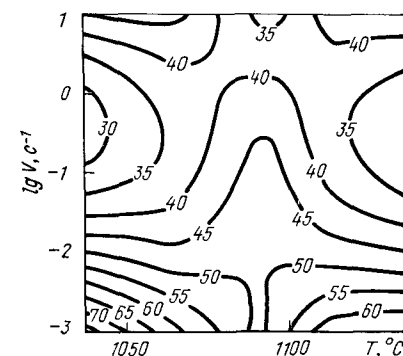
Гегель и соавторы [22] разработали карту другого типа. В координатах температура — скорость деформации она показывает эффективность рассеяния энергии пластической деформации такими металлургическими процессами, как динамическая рекристаллизация или внутреннее разрушение. Карта позволяет определить сочетания температуры и скорости деформации, которые обеспечивают высокую и низкую эффективность такого рассеяния энергии. Каждая карта построена для конкретного материала и исходной микроструктуры. В том или ином диапазоне температур и скоростей деформации

по данным достаточно многочисленных испытаний определяют напряжение течения, соответствующее тому или иному заданному уровню деформации. Затем получают характеристики чувствительности напряжения течения к скорости деформации и определяют уровни эффективности рассеяния энергии (см. [22]). Подобные карты могут послужить руководством к выбору параметров горячей обработки давлением, коль скоро известен и охарактеризован металлургический процесс (или процессы), соответствующий эффективностям в различных участках карты. Вполне возможно, что желаемая микроструктура будет получена при сочетании температуры и скорости деформации, соответствующем не самой высокой, а гораздо более низкой эффективности рассеяния энергии.

На рис.16.8 представлена карта с нанесенными на ней контурами постоянной эффективности рассеяния для порошкового (150 меш) сплава René 95, подвергнутого прессованию [27]. Необходимые данные были получены посредством испытаний сжатием в диапазоне 1038-1135°C при скоростях деформации от 10^{-3} до 10^{-1} с⁻¹. По деформационным кривым определяли чувствительность к скорости деформации и эффективность рассеяния энергии при каждой из испытанных температур и при каждой скорости деформирования, соответствующей заданной степени деформации. Карта рис.16.8 построена путем измерения напряжений течения при сжатии до деформации, равной 0,5.

Для кузнеца определить сочетания температуры и скорости деформации, обеспечивающие хорошую горячую деформируемость, — это только полдела. Вовсе существенно также понимать, какие фазовые равновесия существуют в сплаве, как

Рис.16.8. Карта контуров постоянной эффективности энергозатрат металлургического процесса. Измерения выполнены применительно к степени деформации 0,5 деформируемого сжатием экструдированного порошкового (-150 меш) сплава René 95



зависит от температуры его исходная микроструктура, каковы его деформационные кривые, какой становится его микроструктура при различных сочетаниях температуры и скорости деформации. Например, характер исходной микроструктуры зависит от предыстории материала и от того, как он выведен на температуру обработки, нагревом от более низкой или охлаждением от более высокой температуры.

Преуспевающий кузнец должен задать и удовлетворительно ответить по меньшей мере на следующие вопросы:

1. Как ведут себя вторые фазы: собираются в скопления, растворяются, выделяются по реакциям старения?

2. Как много времени требуется, чтобы эти фазовые процессы состоялись и, возможно, повлияли на другие особенности микроструктуры вроде размера зерен?

3. До какой степени неоднородна структура в результате ликвации легирующих элементов?

4. Будет ли степень деформации во всех объемах поковки достаточной для формирования нужной структуры применительно к выбранной температуре и скорости деформации?

5. Если нет, то что следует сделать: изменить температуру и степень деформации или видоизменить предковочную конфигурацию заготовки?

Условия, которые дают наилучшую деформируемость, не обязательно совпадают с условиями, приводящими к формированию желательной микроструктуры.

В настоящее время сосредотачивают усилия на получении данных, необходимых при производстве ответственных сплавов. Их используют в качестве информации о напряжении течения, при построении "карт обработки", а также для численного моделирования процессов горячего деформирования.

Теперь очень тщательно отрабатывают длительность печного нагрева. Причин этому две. Первая — в высокой стоимости энергии. Численный анализ теплопереноса позволяет очень точно определять минимальное время нагрева. Можно определить и скорости охлаждения при закалке послековки или при термической обработке. Вторая причина — необходимость регулировать конечную микроструктуру. Надо знать все необходимое о фазовых равновесиях в сплаве, и, пользуясь этим знанием, правильно выбрать температуру и время для регулирования микроструктуры в заготовке до деформации, если хочешь получить ту или иную заданную микрост-

руктуру в конце обработки давлением. Умение это по большей части приобретают эмпирическим путем, однако появляются и новые средства познания. Например, в надежно гомогенизированном сплаве можно прогнозировать скорость огрубления выделений γ' -фазы [28]; продемонстрирована методика, позволяющая с помощью компьютерного моделирования [29] изучить растворение карбидных выделений.

Важно иметь в виду, что температура металла в печи не точно та же, что в процессе деформирования. Теплопотери излучением и посредством теплопроводности в инструмент, а также адиабатический нагрев — это переменные, чувствительные к свойствам рабочей среды, форме детали, теплоизоляции, смазке, скорости деформирования и другим факторам. И только теперь в распоряжении появляются средства, позволяющие анализировать процесс деформации металла и прогнозировать температуру в металле в процессе его деформирования.

Ну а что же делать металлургу, который разрабатывает процесс и должен найти область хорошей деформируемости и определить цикл обработки давлением для нового сплава при ограниченном количестве материала и/или ограниченных компьютерных средствах? Имея в виду определенные микроструктурные цели, он мог бы прочесть описание процессов горячей и теплой обработки давлением у Кира с соавторами [30]. Затем можно было бы установить наиболее важные температурные критерии для данного сплава (например, температуры сольвуса для γ' -фазы и карбидов $M_{23}C_6$) и отковать несколько небольших образцов в интересующем температурном интервале. Если оптимальные условияковки еще не определены, свести к минимуму растрескивание можно было бы, воспользовавшись ковкой изотермической или в горячих штампах.

После каждой последующейковки следует проверить микроструктуру. На образцах сплава Waspaloy проведено очень тщательное исследование изменений микроструктуры, наступающих в результате изменений в степени деформации, скорости деформации и температуры. Опубликованы подробные описания [18, 21], которые можно использовать в качестве путеводных карт при последовательной оптимизации ковочных операций в соответствии с фазовыми равновесиями опытного сплава и тем самым двигаться вперед к конечной цели. Эти

публикации дают самую лучшую инструкцию, как учесть деформационное упрочнение, динамическую или статическую рекристаллизацию при работе с суперсплавами опытного химического состава.

Термическая обработка

При назначении температуры термической обработки на твердый раствор ее разброс должен быть ограничен очень узкими пределами. Если температура слишком высока, то рост зерна может произойти в отдельных местах поковки; такими местами могут быть участки с отклонением по химическому составу, сохранившимся от литой структуры, в них при завышении температуры может произойти растворение фаз γ' или δ , которые сдерживают рост зерна матрицы. Если температура слишком низка, размер зерна может оказаться меньше, чем требуется, а по γ' -фазе может произойти перестаривание; и то и другое обстоятельство чревато недопустимо низкими значениями предела прочности на разрыв и длительной прочности в условиях эксплуатации. Если измерять температуру заготовки с помощью термопары и отладить управление печью, максимальный разброс температуры при термической обработке можно сократить до $\pm 9^\circ\text{C}$.

После обработки на твердый раствор практически во всех случаях применяют закалку. Иногда практикуют закалку немедленно послековки. Экономичной и безопасной закалочной средой для малолегированных сплавов или сплавов, где активность формирования γ' -фазы низка, является вода, но в применении к сплавам с повышенным легированием (например, Astroloy) закалка в воду может вызвать растрескивание. Альтернативной закалочной средой может служить масло или горячая соляная ванна. В связи с возможностью управлять процессом закалки повышенной привлекательностью обладает закалка в полимерные среды. В настоящее время эмпирически выбирают форму детали, в которой она подлежит закалке, подготовку ее поверхности, продолжительность переноса, условия перемешивания закалочной среды и другие параметры; однако все большую помощь в этом выборе начинает оказывать компьютер.

В связи с громадными улучшениями в управлении процессом стало возможным проводить старение непосредственно послековки. Такой процесс использует нагрев под чистовую

(завершающую) ковку, как при "обработке на твердый раствор". В этих условиях длительность и температура обработки в кузнечном цехе должны выдерживаться с такой же точностью, как в цехе термическом. Повышенные разрывные свойства и сопротивление малоцикловой усталости могут быть получены с небольшими потерями или вовсе без потерь в сопротивлении ползучести, если речь идет о рабочих температурах диска. Имеются лишь очень ограниченные публикации по вопросу о минимальном уровне деформации на заключительной стадииковки, о роли адиабатического нагрева или оптимальных циклах старения в случае, когда старение проводится непосредственно после завершенияковки.

16.3. В ближайшем десятилетии

Термомеханическая обработка по-прежнему является искусством, основанным на практическом опыте, хотя и очень разностороннем. Новые веяния за пределами кузнечного цеха это положение изменяют. Одно из таких веяний — компьютерная программа, позволяющая моделировать пластическое течение металла. Применяя метод конечных элементов в решении проблем пластичности и опираясь на доступность быстродействующих компьютеров с большим объемом памяти, конструкторы штампов и металлурги кузнечных цехов существенно расширили свои возможности. Эти новые средства могут устранить дорогостоящие и времязатратные пробныековки, улучшить использование материала, определить присущую ковке предысторию в виде цепочки — степень деформации — скорость деформации — температура — и тем самым улучшить управление микроструктурой. На рис. 16.9 представлен диапазон изменений в степени деформации, выявленный анализом простой ковочной заготовки, прокованной на простую форму.

Статистические методы управления процессом действуют от конца к началу: результаты анализируют и ищут причины возникших проблем. Суперсплавы находятся в выигрышном положении, поскольку можно сосредоточить исследование и разработки на той области их производства, которая требует этого в наибольшей степени. Такие методы управления могут свести к минимуму беспорядочные усилия, присущие прошлым временам.

Новые достижения в области анализа механики разрушения при повышенных температурах заставляют внимательнее относиться к загрязненности материала

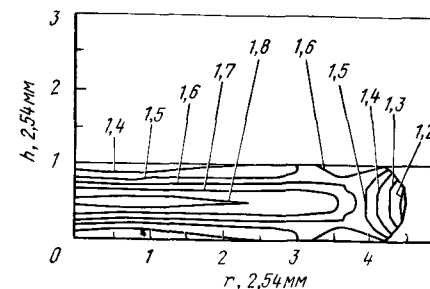


Рис. 16.9. Контуры эффективной деформации в лепешке из сплава Waspaloy (прогнозировано методом компьютерного моделирования) [31]. Исходная заготовка была осаждена на 80 % в изотермических условиях при 1056°C с коэффициентом трения 0,2

заготовок, которая зависит от особенностей практической работы при выплавке или при операциях порошковой металлургии. Мы уже отмечали, что требования, диктуемые механикой разрушения, привели к производству заготовок с более равномерной, мелкозернистой структурой и, следовательно, отличающиеся повышенным качеством с точки зрения звуковой дефектоскопии. Результатом этого прогресса явилась повышенная деформируемость и повышенная надежность прогнозов, получаемых при компьютерном моделировании. Надо стремиться к лучшему пониманию поведения трещины, это позволит оптимизировать требования к микроструктуре, формирующейся в результатековки и термической обработки.

Моделирование, статистическая проверка процесса обработки, проверка качества заготовки, составление и применение деформационных карт, адекватное оснащение оборудования — все это очень мощные средства. Настало время, чтобы применить их к созданию производственного пикла для конкретных сплавов, конкретных микроструктур и конкретных, заранее заданных свойств. Заказчик выдвигает мотивированные требования улучшить качество и надежность продукции, установить приемлемые цены; эти требования заставляют промышленность в течение пяти лет поставить операцию чистовойковки на прочную научную основу. Той же схеме должны следовать и требования к термической обработке. Операции по предварительному обжатию слитков и по гомогенизации в ближайшие пять или более лет не потребуют столь глубокой научной проработки. В единстве с задачами термомеханического воздействия следует рассматривать управление процессами затвердевания, будь это порошковые материалы или слитки.

Требования радикально изменить диапазон размеров поковок не предвидятся. Так что не ожидаются и серьезные изменения в размерах слитков, заготовок для обработки давлением, в том числе прессованием. Возникни реальный рынок укрупненных дисков (диаметром от 1525 до 2550 мм), его насытили бы за счет обычных хорошо освоенных процессов производства и обработки.

Составление последнего десятилетия между литейно-деформированными и порошковыми заготовками для обработки давлением, по-видимому, должно продолжиться. Оно подвинуло торговцев расплавами к внесению усовершенствований в процессы обработки сплавов, а их продукция должна занять те места, которые в настоящее время принадлежат изделиям из порошкового материала. В свою очередь новые и/или более совершенные заготовки из порошкового материала должны занять место в производстве новых изделий, к которым предъявляются более высокие требования.

Поскольку порошковые заготовки дороги и обычно их можно деформировать в режиме сверхпластичности, по отношению к ним применяют изотермическуюковку (штамповку). Она дает наибольшую точность при получении конечной формы изделий. По отношению к изделиям четкой определенной формы процессу изотермическойковки (штамповки) будут по-прежнему отдавать предпочтение.

В противоположность порошковым заготовкам литейно-деформируемые заготовки не проявляют сверхпластичности, и в среднем цена за единицу их веса ниже, чем у порошковых. В отношении литейно-деформируемых сплавов между обычнойковкой, ковкой в горячих штампах и изотермическойковкой шло соревнование в части цены за инструмент, операций поставки массы металла, удалемого резанием, количества продукции, воспроизводимости ее параметров и свойств, возможностей повторного и внеочередного заказа и других факторов. Если совершенствуются все три процессаковки, можно ожидать сохранения их конкурентного сосуществования. Однако любой процесс, совершенствование которого прекращено, угаснет.

Глава 17. ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Стивен Ричман и Дэвид С.Чанг

(Steven Reichman and David S.Chang Wyman-Gordon Company. North Grafton, Massachusetts, and Aircraft Engine Business Group, General Electric Company, Cincinnati, Ohio)

Потенциальные возможности порошковой металлургии в области производства суперсплавов были осознаны в конце шестидесятих годов [1]. Как потребители, так и производители суперсплавов обратили внимание на технологию, позволяющую изготавливать недорогие и высококачественные изделия для аэрокосмической промышленности [2, 3]. Уже к середине семидесятых годов стало возможным создание газовой турбины, практически полностью изготовленной методами порошковой металлургии, включая такие детали, как рабочие лопатки, диски и другие элементы конструкции. Однако, как и в случае многих других "новых" технологий, первоначальный оптимизм был несколько преувеличен и на смену ему пришло определенное разочарование.

Области применения (согласно оценкам годовая потребность в изделиях из уплотненного порошка составляет около 450 т) определяют и границы применимости порошковой технологии для изготовления деталей из суперсплавов для газовых турбин. Порошковые суперсплавы применяются в тех случаях, когда "обычные" детали, изготовленные методами литья или штамповки, не отвечают предъявляемым рабочими условиями требованиям, выполнение которых необходимо для получения двигателей с высокими рабочими характеристиками. Разрушение обычных материалов, как правило, происходит в результате образования сегрегаций, что вызывает ухудшение механических свойств или их нестабильность и снижение термомеханических характеристик. В таких случаях порошковая технология, хотя она и не является панацеей от всех бед, вполне может заменить другие (обычно более предпочтительные) методы изготовления деталей, не способные обеспечить требуемое качество изделий.

Присущие технологическим процессам порошковой металлургии характерные особенности делают их привлекательными для производства деталей для турбины. К ним относятся:

1. Пониженная вследствие высоких скоростей затвердевания склонность к образованию сегрегаций, что приводит к формированию более мелких выделений интерметаллидов и к уменьшению расстояния между дендритами до значений, которые невозможно получить при изготовлении деталей обычного размера методами литья.

2. Восприимчивость микроструктуры к деформации, позволяющая получать материалы с очень высокими механическими свойствами ("микромасштабная" однородность уплотненного порошка обеспечивает возможность получения исключительно высокой однородности и воспроизводимости свойств материала).

3. Способность создания материалов с уникальной структурой для работы в особых условиях (например, упрочняемые дисперсионными оксидами (УДО) суперсплавы невозможно получить никакими другими методами, кроме порошковой металлургии).

Среди причин, ограничивающих применение порошковых материалов, следует отметить следующие факторы, связанные как со свойствами самих сплавов, так и с экономическими соображениями:

1. Для узлов, подвергающихся в процессе работы воздействию высоких механических напряжений, так же, как и для деталей, для которых критически важными параметрами являются сопротивление разрушению или предел усталости, важное значение имеет исключительно высокая чувствительность порошковых сплавов к наличию даже небольшого количества дефектов, обусловленных присутствием загрязняющих примесей, и связанная с ними деградация эксплуата-

ционных характеристик (эта восприимчивость связана, скорее, с составом сплава, а не с технологией его изготовления).

2. Необходимость термомеханической обработки особо ответственных деталей с целью нейтрализации влияния дефектов, связанных с примесями.

3. Необходимость использования очень мелкого порошка (что ведет к снижению производительности) для регулирования максимального размера дефектов.

4. Необходимость строгого и точного выполнения всех технологических операций изготовления готового изделия, включая режимы термомеханической обработки.

5. Высокая себестоимость деталей, обусловленная необходимостью проведения для обеспечения целостности изделия дорогостоящих технологических операций.

6. Ограниченные возможности методов неразрушающего контроля, что затрудняет изготовление методами порошковой металлургии изделий заданной формы.

В настоящее время методами порошковой металлургии из суперсплавов изготавливаются такие детали, как диски для компрессоров и турбин (и связанные с ними вращающиеся детали), работающие при 540-760 °С. Большинство применяемых в настоящее время литейно-деформируемых и даже только литейных сплавов испытывались в качестве материалов для порошковой металлургии, однако экономически оправданным было признано использование только тех сплавов, применение которых обеспечивало улучшение рабочих характеристик двигателей; экономическая эффективность порошковой металлургии рассматривалась без учета стоимости самой детали. Эти детали изготавливались из предварительно легированного измельченного порошка. В большинстве случаев порошок уплотнялся методами горячего изостатического прессования или горячей экструзии. Полученные таким образом заготовки чаще всего затем подвергались ковке для придания им почти совершенной формы.

Еще одна область применения порошковых суперсплавов — это изготовление располагающихся на выходе каждого контура турбины неподвижных направляющих лопаток; имеются также хорошие перспективы и для использования листовых материалов в качестве обшивки камер сгорания. Такие листы изготавливаются из УДО сплавов. При этом порошки исходных элементов или готовой лигатуры перемешиваются в твердом состоянии с очень мелкими частицами оксидов и за счет механического легирования происходит формирование однородной смеси частиц порошка. Затем этот порошок методом горячей экструзии консолидируется до максимально возможной плотности и подвергается направленной рекристаллизации до получения специфической кристаллографической текстуры, в результате чего формируется анизотропная, но стабильная структура. Такие материалы могут применяться до температур около 1100 °С. Наличие дисперсных выделений оксидов гарантирует высокую прочность этих материалов за счет действия механизма защемления дислокаций (упрочнение Орована) при температурах, более высоких, чем область эффективного упрочняющего действия выделений γ -фазы. Эти сплавы также вследствие образования на их поверхности оксидного слоя, имеющего хорошее сцепление с матрицей, обладают хорошей коррозионной стойкостью в агрессивных средах.

В этой главе будут обсуждены различные технологические процессы производства порошков, методы их уплотнения, способы термомеханической обработки и механические свойства порошковых материалов. Будут рассмотрены также критерии, определяющие их применимость в различных конструкциях, и общие тенденции по использованию порошковых материалов в будущем.

17.1. Методы получения порошков

За период, прошедший со времени начала разработки и применения изделий из порошковых суперсплавов, были опробованы практически все сколь-нибудь известные технологические процессы их производства. Однако из-за высокой химической активности легирующих элементов, входящих в состав суперсплавов, распространение получили лишь процессы, протекающие в инертной атмосфере (в газовой среде или вакууме). Как было установлено ранее, содержание кислорода и азота в рабочей среде должно быть минимальным, а прочное соединение частиц порошка в прессованной детали возможно лишь в случае, когда их поверхности свободны от оксидов, нитридов и карбидов [5]. Всем этим требованиям удовлетворяют такие технологические процессы, как распыление в атмосфере инертного или растворимого газа, процесс с вращающимся электродом и центробежное распыление (так называемый процесс быстрого затвердевания). Требования к порошкам с дисперсными оксидами отличаются от обычных и такие порошки изготавливаются методом механического легирования.

Частицы распыленного порошка суперсплавов обычно имеют сферическую форму и чаще всего для сведения к минимуму влияния загрязнений на критической размер дефектов структуры материала используются мелкодисперсные фракции порошка (от -100 меш, 150 мкм до -325 меш, 43 мкм).

Распыление в инертном и растворимом газе

Наиболее распространенными методами получения порошков являются процессы распыления металла в инертном или растворимом газе (РИГ и РРГ соответственно). Базисный процесс распыления в инертном газе заключается в том, что требуемый сплав вакуумной очистки расплавляется в атмосфере инертного газа и разливается в промежуточный ковш. Вытекающая из ковша через калиброванное выпускное отверстие дозированная струя расплавленного металла протекает мимо форсунки, обеспечивающей непрерывную подачу потока инертного газа высокого давления на струю жидкого металла, что приводит к ее дроблению на сферические частицы. Эти частицы остывают со скоростью около 10^2 град/с [6]. На

выходе распылительной камеры собирается порошок. Типичный аргонный распылитель показан на рис. 17.1.

Процесс в растворимом газе осуществляется путем распыления расплавленного индукционной плавкой металла вверх от тигля (рис. 17.2). Среда, в которой происходит плавление (при давлении выше атмосферного), содержит некоторое количество газа, растворимого в данном сплаве (обычно H_2). Распыление осуществляется путем погружения в расплав трубки (обычно керамической), открытый конец которой выведен в верхнюю вакуумированную камеру распылителя. Жидкий металл поднимается по трубке вверх и попадает в камеру распылителя, где и происходит его распыление, вызываемое как резким перепадом давления, так и бурным выделением растворенного в расплаве газа. По результатам измерения расстояния между ветвями дендритов скорость охлаждения частиц порошка оценивается в 10^3 град/с [1].

Хотя у разных производителей в каждом конкретном случае процессы и различаются в каких-то частностях, однако общие закономерности механизмов остаются неизменными. Во

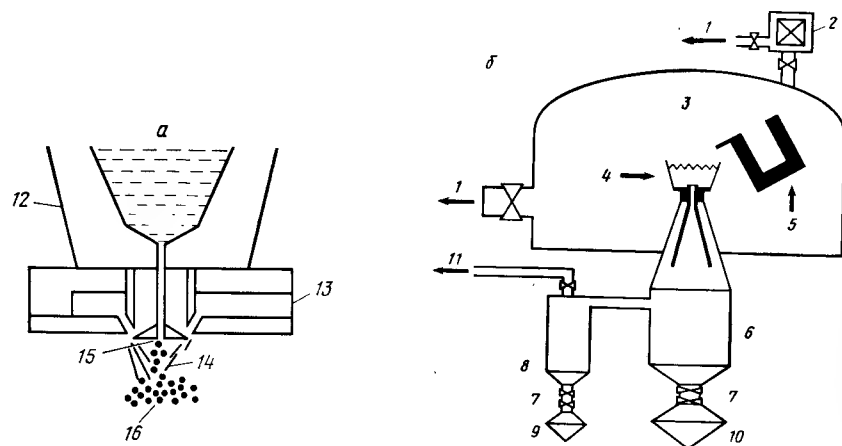
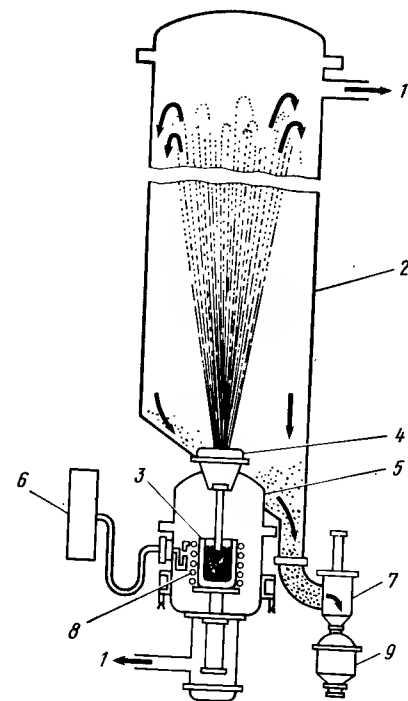


Рис. 17.1. Система газовой распылки для производства суперсплавов в виде порошка:

a — распылительное сопло; *б* — типичная схема распылительной установки; 1 — вакуумирование; 2 — шлюз для введения добавок на поздних этапах плавки; 3 — плавильная камера; 4 — сопло чашечного типа; 5 — печь; 6 — камера для распыления; 7 — двохвостные вентили; 8 — циклонный сепаратор; 9 — дополнительный коллектор; 10 — основной коллектор; 11 — выпуск; 12 — разливочный ковш (тундиш); 13 — газовый ввод; 14 — газовая струя; 15 — сопло; 16 — капельки металла

Рис. 17.2. Система распыления растворимым газом для производства порошка суперсплавов:

1 — к вакуумным насосам; 2 — резервуар-коллектор порошка; 3 — плавильный тигель; 4 — запорная система; 5 — сосуд высокого давления; 6 — источник электроэнергии; 7 — устройство для стекания порошка; 8 — индукционная катушка; 9 — контейнер для порошка



всех современных процессах распыления в системах плавления и переноса расплавленного металла применяются тугоплавкие материалы, которые служат основным источником загрязнения и препятствуют полной реализации всех возможностей методов.

Обычный и плазменный процессы с вращающимся электродом

Процесс с вращающимся электродом (ПВЭ) раньше использовался при производстве порошка сплава IN-100, однако в настоящее время он уже не применяется как по техническим, так и экономическим соображениям. Как обычный, так и плазменный процессы с вращающимся электродом (ППВЭ) характеризуются наличием электрода, изготовленного из суперсплава и быстро вращающегося в камере с инертной атмосферой. В процессе с вращающимся электродом оплавление поверхности вращающегося электрода происходит под действием электрической дуги между ним и нерасходуемым вольфрамовым электродом. Под действием центробежных сил расплавленный

металл уносится с поверхности, застывая в камере в виде сферических частичек порошка. Плазменный процесс отличается от обычного лишь тем, что в нем для оплавления поверхности вращающегося электрода из суперсплава вместо вольфрамового электрода используется плазменная дуга (рис.17.3). При производстве титанового порошка плазменным методом была достигнута скорость охлаждения 10^5 град/с, как и для сплава IN-100, близкие скорости ожидаются и для порошков из никелевых сплавов [7], хотя для частиц большого диаметра более подходящей, по-видимому, будет более низкая скорость охлаждения (10^2 град/с).

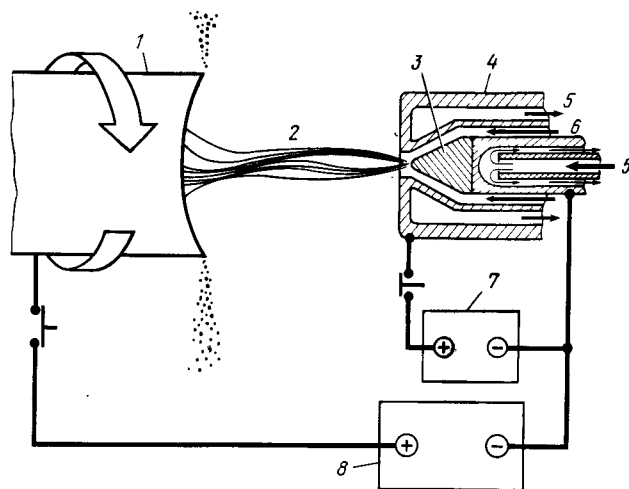


Рис.17.3. Процесс плазменного распыления с вращающимся электродом (ППРВЭ), осуществляется в вакуумплотной камере. Принципиальная схема установки: 1 — вращающийся электрод (анод); 2 — гелиевая плазменная дуга; 3 — водоохлаждаемый вольфрамовый катод; 4 — водоохлаждаемое медное сопло; 5 — вода; 6 — гелий; 7 — источник электроэнергии для поддержания дуги; 8 — источник электроэнергии для поджига дуги

Эти процессы, хотя они и не получили широкого распространения, обладают большими потенциальными возможностями как технологии, не загрязняющие порошок в процессе производства (особенно плазменный метод). Однако и здесь еще остаются нерешенные технические проблемы, связанные с ликвидацией электродов, сохраняющейся в процессе произ-

водства порошка, и некоторым испарением, вызываемым нагревом высокотемпературной дугой или плазмой.

Центробежное распыление

Еще один процесс производства порошков, впервые предложенный фирмой Pratt & Whitney [8] и ограниченный областью производства суперсплавов, — это процесс центробежного распыления. Он позволяет получить очень высокие скорости охлаждения (от 1 до $8 \cdot 10^6$ град/с) [6] и очень узкое распределение по размерам частиц получаемого порошка. Процесс заключается в том, что, как показано на рис.17.4, струя

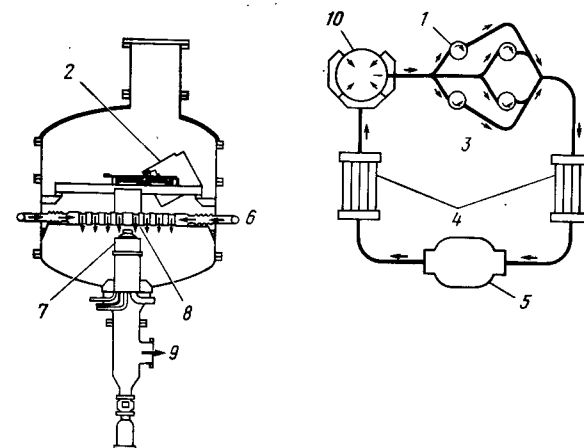


Рис.17.4. Система распылительной центрифуги для производства порошка суперсплавов в режиме быстрой кристаллизации. Камера низкого давления обеспечивает вторичную закалку: 1 — 4 циклонных сепаратора с приемной камерой; 2 — индукционная печь (плавка 136 кг); 3 — G-He рециркуляционный контур (схема); 4 — холодильник; 5 — компрессор; 6 — ввод для охлажденного G-He; 7 — турбина на 35000 мин⁻¹; 8 — отсек низкого давления; 9 — к 4-циклонному сепараторному блоку; 10 — камера

расплавленного в индукционной печи металла очень аккуратно и дозированно разливается на поверхность быстро вращающегося диска. Слой жидкого металла ускоряется на периферии диска и там происходит образование сферических частиц, которые затем распыляются вертикальной струей инертного газа (гелия). Это вторичное распыление приводит к очень большой скорости охлаждения частиц. До сих пор не

ясны причины сохранения благоприятного влияния очень высоких скоростей охлаждения на микроструктурность порошка после его консолидации, учитывая те колебания температуры, которые происходят во время проведения этой технологической операции [9]. (Применение таких порошков для получения специальных сплавов для лопастей турбин будет обсуждено ниже.)

Обычно сплавы из распыленных порошков представляют собой материалы с высокой объемной долей γ' -фазы и содержат в своем составе тугоплавкие элементы, так что их получение традиционными методами литья и деформации невозможно из-за непереносимости сильной сегрегации компонентов. В виде порошков эти сплавы по своему химическому составу чаще всего близки к обычным сплавам, за исключением более низкого содержания углерода в порошках. Это связано с нежелательностью образования в порошковых сплавах карбидов, препятствующих контролируемому изменению размера исходного зерна в сплаве, что на практике проявляется в декорировании поверхности частиц порошка карбидами, затрудняющем их соединение в процессе консолидации при изготовлении изделия (эффект первичных порошковых границ, т.е. сохранения в консолидированном материале границ между исходными частицами порошка). Наибольшее распространение получили порошковые сплавы René 95, низкоуглеродистый IN-100, MERL-76 и низкоуглеродистый Astroloy. Разрабатываются и другие сплавы, предназначенные специально для порошковых методов производства, однако эта работа еще не закончена. Типичные химические составы порошковых суперсплавов представлены в табл. 17.1.

Таблица 17.1. Типичный химический состав порошковых суперсплавов

Сплав	Ni	Cr	Co	Mo	W	Nb	Al	Ti
René 95	Ост.	13,5	8,0	3,5	3,5	3,5	3,5	2,5
IN-100	Ост.	12,4	18,5	3,2	— — —	— — —	5,0	4,3
MERL-76	Ост.	12,5	18,5	3,2	— — —	1,4	5,0	4,4
APK1	Ост.	15,5	17,0	5,0	— — —	— — —	4,0	3,5
NiAlMo	Ост.	0,10	— —	10-14	6-10	— — —	7,8	— — —

Методы получения порошков сплавов, упрочняемых дисперсными оксидами

Порошки сплавов, упрочняемых дисперсными оксидами (УДО), получают по отличающейся от описанных выше технологий методом механического легирования, что предполагает совершенно другой подход к способам получения гомогенных порошков. Механическое легирование представляет собой твердофазный (т.е. протекающий без плавления) процесс, в котором частицы исходных компонентов или готовой лигатуры и частицы оксидов в заданной пропорции перемешиваются в мощной шаровой мельнице. Размер частиц смеси лигатуры колеблется от 2 до 200 мкм. Частицы оксидов обычно имеют размер меньше 10 мкм [10]. Во время помола энергия мельничных шаров либо диссипирует в тепло, либо — при столкновениях шаров с частицами порошка — передается этим частицам. Взаимные столкновения частиц приводят к их слипанию, пластической деформации и растрескиванию. Так как процесс помола проводят в инертной среде, то и слипание и растрескивание частиц происходит по атомарно-чистым поверхностям. Продолжительность процесса дробления достаточно велика (до 24 ч), поэтому до того, как будет получен мелкодисперсный гомогенный порошок, каждая частица испытает большое число столкновений. Рентгенографический анализ соответствующим образом измельченного порошка свидетельствует о наличии одной кристаллической структуры с промежуточными относительно составляющих порошок элементов параметрами [11]. Введение в порошок очень мелких (200–400 Å)(20–40 нм) частиц химически инертного оксида (обычно $Y_2O_3 - Al_2O_3$) создает условия для последующего дисперсионного упрочнения консолидированного сплава. Оксиды занимают около 1% от объема сплава.

Сплавы, % (по массе)

Hf	Ta	C	B	Zr	V
—	—	0,05	0,01	0,05	—
—	—	0,07	0,02	0,06	0,8
0,4	—	0,04	0,2	0,6	—
—	—	0,03	0,025	—	—
—	0-6	—	—	—	—

Приготовленный механическим легированием порошок в отличие от распыленного имеет не сферическую, а скорее игольчатую или пластинчатую форму.

Технологический процесс механического легирования применяется для получения порошка сплавов со структурой аустенитного твердого раствора (МА-754), феррита (МА-956) или γ -упрочненного аустенита (МА-6000). Сплав МА-6000 отличается хорошей прочностью в области средних температур, где прочность сплавов МА-754 и МА-956 недостаточна. Типичные химические составы этих сплавов приведены в табл.17.2. Из литературы известно, что для образования оксидной пленки окалины содержание алюминия в этих сплавах должно быть не менее 4% по объему [12].

Характеристики порошков

Порошки, полученные методами распыления, обычно имеют сферическую форму, содержание кислорода в них около $10^{-2}\%$ (ат.), зависящее от размера частиц (пропорционально площади поверхности), распределение частиц по размерам носит гауссовский характер, а их структура либо микрокристаллическая, либо дендритная, в зависимости от размера частиц и скорости охлаждения [13]. На рис.17.5–17.7 показана типичная морфология порошков, а на рис.17.8 представлен характер распределения по размерам частиц порошков, полученных разными методами.

Распыленные порошки в зависимости от особенностей конкретных технологических установок имеют различную склонность к образованию скоплений разновеликих частиц и разное содержание брызг и чешуек (см. рис.17.5). Эти особенности хотя и не влияют на качество конечного продукта, могут сказываться на производительности процесса его изготовления.

Интересно отметить на рис.17.8, что порошок, полученный методами, связанными с вращением (плазменным распыле-

Таблица 17.2. Типичный химический состав сплавов, упрочняемых дисперсными оксидами (УДО), % (по массе)

Сплав	Fe	Ni	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	B	Zr	C	Y ₂ O ₃
МА-754	—	Ост.	20,0	—	—	0,3	0,5	—	—	—	—	0,6
МА-956	Ост.	—	20,0	—	—	4,5	0,4	—	—	—	—	0,5
МА-6000	—	Ост.	15,0	2,0	4,0	4,5	2,5	2,0	0,01	0,15	0,05	1,1

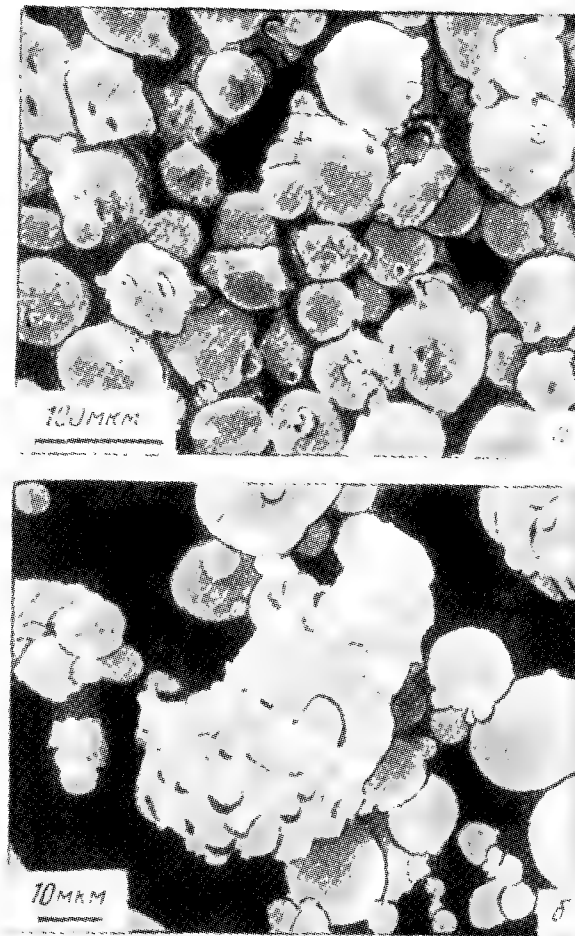


Рис.17.5. Типичный вид порошка сплава René 95 после плазменного (Ar) распыления:

а — 150 ± 325 меш, $\times 200$; б — 325 меш, $\times 1000$

нием вращающегося электрода и центробежным распылением), отличается более крупным размером частиц, чем при обычном распылении (80 и 45 мкм соответственно). Ограничения на минимальный размер частиц порошка, получаемых разными методами, накладывает сама физика процесса распыления. (Чем выше скорость вращения, тем ближе к границе раздела твердое тело — жидкость происходит отрыв слоя жидкого металла). Перелом на кривой распределения по размерам

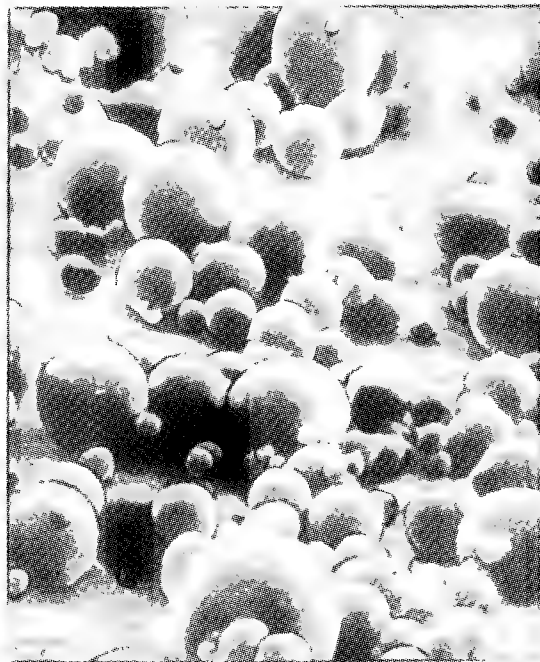


Рис.17.6. Типичный вид и морфология порошка (сплав IN-100) после распыления растворимым газом (производство фирмы Homogeneous Metals, Inc.), $\times 100$



Рис.17.7. Вид порошка сплава IN-100 после распыления на центрифуге, $\times 500$

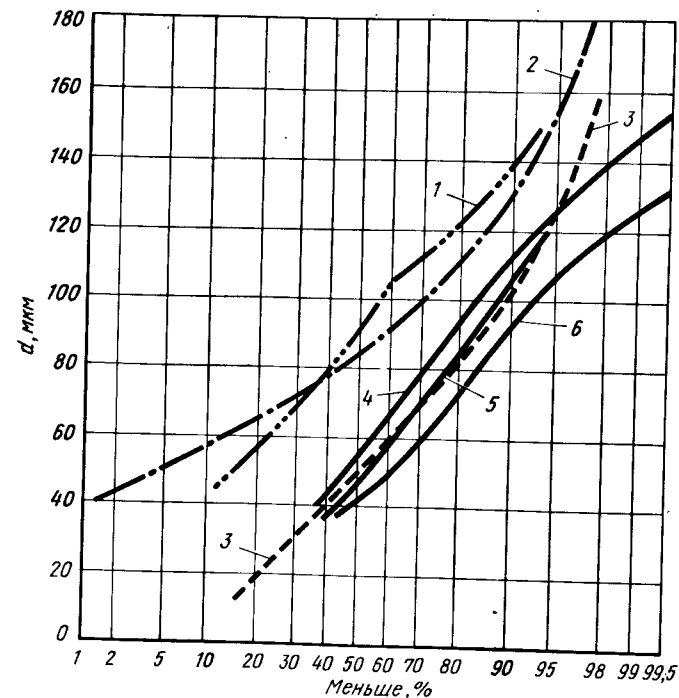


Рис.17.8. Типичное распределение по диаметру частиц d порошка (-100 меш), полученного путем распыления инертным газом [4, 5, 6 — фирмы "Crucible Compaction Metals" (CRUC), "Carpenter Technology (CART) и "Special Metals Corp." (SMC), растворимым газом [3 — фирма "Homogeneous Metals", Inc. (HMI)] и на центрифуге [1 — фирмы "Pratt & Whitney Aircraft" (PWA) и 2 — "Nuclear Metals, Inc. (NMI)]

частиц порошка, полученных центробежным распылением, связан, вероятно, с наложением двух механизмов распыления (вторичное распыление).

Некоторые авторы [14,15] указали на возможность сегрегации различных легирующих элементов на поверхности частиц порошка, обусловленной особенностями кинетики затвердевания этих частиц. Степень сегрегации зависит от скорости охлаждения и размера частиц. Эубин с соавторами [15] показали, что высокое объемное содержание углерода и кислорода в порошках значительно снижает пластичность и вязкость готовых изделий из-за эффекта декорирования первичных границ между частицами порошка. Окисление частиц порошка также ухудшает пластические свойства и долговечность при малоцикловой усталости [16]. Окисление может

происходить при распылении частиц в случае натекания воздуха в рабочую систему. Число таких окисленных частиц в общей партии порошка мало и поэтому выявить и удалить их трудно. Их присутствие влияет на уровень минимально допустимых по конструкторским допускам свойств.

Из-за захвата атомов аргона в процессе распыления или образования усадочных раковин при затвердевании распыленных частиц в порошках также появляются полые частицы [17]. Обычно при консолидации порошков эти поры закрываются и их повторное раскрытие возможно лишь вследствие выделения ранее захваченного аргона в течение последующей выдержки при высоких температурах. В производственных условиях консолидированные (особенно методом горячего изостатического прессования) порошки обычно подвергаются испытаниям на термически индуцированную пористость (ТИП). Это испытание заключается в высокотемпературной (1200–1230°C) термической выдержке, после которой определяют изменения плотности материала и его микроструктуры. Существует предельно допустимое значение изменения плотности (например, < 0,2%), вызываемое появлением пор. По результатам испытания можно также судить о натекании в контейнер с порошком в процессе консолидации. Наличие трехточной пористости — в противоположность центральной пористости частиц порошка — указывает на протекание контейнера.

Загрязнение порошка неорганическими или органическими примесями, так же как и оксидами, обычно качественно или количественно оценивается методом отмучивания¹. Навеска порошка отмучивается в деионизованной воде, а затем частицы с меньшей плотностью собираются, сортируются и подсчитываются. Для загрязняющих частиц разных типов установлены соответствующие допустимые уровни.

Загрязнение материала другими сплавами, производимыми на том же оборудовании (перекрестное загрязнение), служит источником дефектов, способных ограничить свойства готовой детали на минимальном уровне. Перекрестное загрязнение сплавом с более низкой твердостью или сплавом с другой растворимостью γ -фазы может привести к некоторому

¹Отмучивание — разделение твердых частиц, основанное на различии скоростей их оседания в воде. *Прим. перев.*

размытию крупных зерен или к появлению проблем при консолидации порошка, связанных с выделением карбидов на границах.

Порошки, полученные методом механического легирования, по своим характеристикам существенно отличаются от распыленных порошков. На рис.17.9 показана структура типичного МА-754 механически легированного порошка. Если смотреть в микроскопическом масштабе, то такие порошки имеют

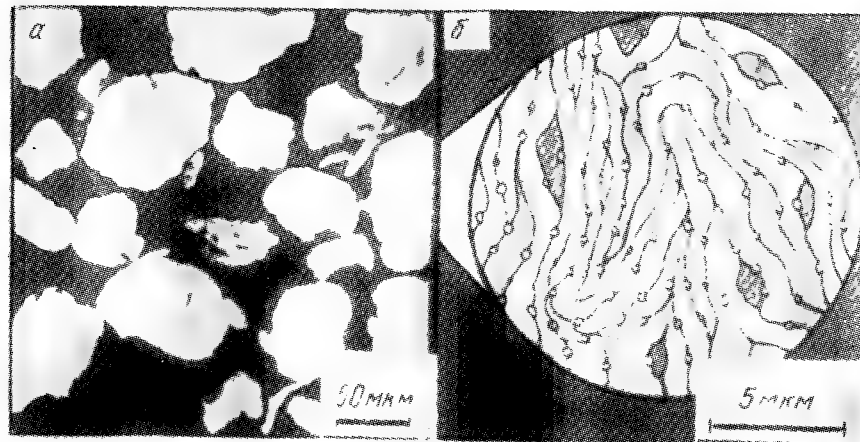


Рис.17.9. Типичный вид механически легированного порошка после полного цикла обработки:

а — микроструктура в поперечном сечении; б — между твердофазными "сплавленными" элементами структуры проходят границы, на которых расположены оксидные частицы (схема)

полосчатую структуру с характерной длиной полос около 0,5 мкм с включениями частиц оксидов Y_2O_3 размером 200–400 Å (20–40 нм) примерно через 0,1 мкм. Полосчатость порошка может быть устранена его отжигом при 1200°C, вызывающим рекристаллизацию, приводящую к образованию беспорядочно распределенных равноосных зерен [11]. Подобные колебания температуры возможны при проведении операции уплотнения порошков. Обычно частицы порошка, полученного механическим легированием, представляют собой диски размером примерно 200 × 100 мкм и толщиной 50–100 мкм.

17.2. Методы консолидации порошка

Как при производстве порошков, так и для их консолидации в настоящее время применяются практически все используемые в порошковой металлургии способы уплотнения порошков суперсплавов. Это операции прессования и спекания, вакуумного горячего прессования, взрывного компактирования, горячего изостатического прессования (ГИП), непосредственной консолидации при штамповке и экструзии.

В настоящее время в основном применяются методы горячего изостатического прессования и горячего компактирования порошков почти до максимальной плотности с последующей горячей экструзией, позволяющие наиболее полно удовлетворять требованиям к чистоте конечного продукта при его приемлемой стоимости.

Из-за высоких требований к чистоте порошков (т.е. необходимости сведения к минимуму их загрязнения) они перед уплотнением хранятся в инертной или, по крайней мере, контролируемой среде.

Многочисленные исследования показали, что десорбция поверхностных газов в порошках возможна в широком температурном интервале и при этом выделяются такие вредные соединения, как H_2O , CO , CO_2 и CH_4 . Десорбция с поверхности начинается уже при $100^\circ C$ для H_2O и продолжается до приблизительно $600^\circ C$ для CO (так называемая пиковая десорбция) [14]. Эти же исследования свидетельствуют, что вредное влияние выделяющихся газов проявляется в сохранении в конечном продукте первичных границ между частицами порошка и ухудшении его свойств. Наиболее простым способом решения этой проблемы является проведение всех операций в инертной среде, что позволяет исключить загрязнение порошка адсорбируемыми веществами.

Существует множество способов удаления попавших в порошок посторонних частиц [20], основанных на магнитных или электростатических методах, использующих различия в диэлектрических или магнитных свойствах разных загрязняющих включений. В литературе также указывается [18], что предварительная деформация перед консолидацией порошка, например его прокатка, может быть эффективным способом снижения размера керамических включений. Однако сведений о применении таких операций в промышленном производстве

нет, и в настоящее время основной способ борьбы с дефектами в консолидированном порошковом продукте заключается прежде всего в предотвращении их появления.

Все методы уплотнения включают в себя операцию вакуумной загрузки порошка в контейнер. (Контейнер затем используется для уплотнения порошка.) Порошок обычно засыпается в откачиваемый металлический контейнер и там же может производиться его нагрев или охлаждение. После загрузки заполненный порошок и вакуумированный контейнер плотно закрывается и на этом подготовка к консолидации порошка завершается.

В дальнейшем возможно загрязнение порошка так называемыми реактивными примесями, которые представляют из себя наиболее коварный тип дефектов. Дефекты образуются за счет разложения в процессе предшествующей уплотнению порошка термообработки присутствующих в нем загрязняющих примесей с образованием химически активных веществ, формирующих сетку оксидов и карбидов по первичным границам между частицами порошка. В консолидированном продукте количество дефектов, связанных с реактивными примесями, может быть во много раз больше, чем число загрязняющих примесей в исходном порошке. Источником таких дефектов могут являться различные посторонние включения, увеличивающие массу порошка, такие как кусочки тряпки, резины, жир, человеческий волос и осколки вторичной окалины малостабильных оксидов.

Горячее изостатическое прессование

При горячем изостатическом прессовании помещенный в контейнер порошок нагревается до повышенной температуры (выше или ниже температуры растворения γ -фазы в зависимости от требуемого размера зерна в готовом изделии) и выдерживается при ней под повышенным давлением внешнего газа (~ 100 МПа). Комбинированное воздействие на порошковую массу в контейнере температуры и давления вызывает ее уплотнение.

Основная цель операции ГИП консолидации заключается в получении совершенно плотного материала со структурой без каких-либо следов первичных границ между исходными частицами порошка. Как показано Тьеном с соавторами [19], для успешной консолидации порошка горячим изостатическим

прессованием требуется достаточно длительная выдержка при определенной температуре и давлении во время проведения операции прессования. Варьируя эти параметры, можно изменять доминирующий механизм уплотнения при ГИП, консолидации, происходящего либо путем быстрой пластической деформации частиц порошка, либо за счет их ползучести, что влияет на сохранение в микроструктуре готового изделия первичных границ между частицами исходного порошка.

Некоторые детали после ГИП подвергаются термообработке, что явно благоприятно сказывается на их свойствах, однако требует очень строгого соблюдения режимов термообработки для гарантирования их целостности. Примеры структуры материалов, формирующейся при ГИП, представлены на рис. 17.10 [21].

Горячее компактирование и экструзия

В промышленности применяется (а фактически является доминирующим методом) и другая технология консолидации — это процесс горячего компактирования порошка ниже температуры растворения γ' -фазы с последующей экструзией. В этом процессе помещенный в контейнер порошок подвергается горячему прессованию (обычно в закрытой матрице, хотя возможно применение и горячего изостатического прессования). Консолидированный порошок (>95% плотности массивного материала) далее подвергается экструзии (выпрессовке) с коэффициентом около 6:1 до получения совершенно плотной заготовки.

Полученная выпрессовкой ниже температуры растворения γ' -фазы заготовка обладает рекристаллизованной мелкозернистой структурой, в которой почти полностью отсутствуют первичные границы между частицами порошка и какие-либо следы дендритной структуры исходного порошка (рис. 17.10) [21]. Конкретная структура зависит от размера исходного порошка и технологии его приготовления [20]. Все вышеупомянутые структуры получены при размере исходного порошка —150 меш.

Консолидация порошков, упрочняемых дисперсными оксидами

Обычным способом консолидации порошков, упрочняемых дисперсными оксидами (УДО), является горячая экструзия. Для получения требуемой структуры и свойств таких материалов

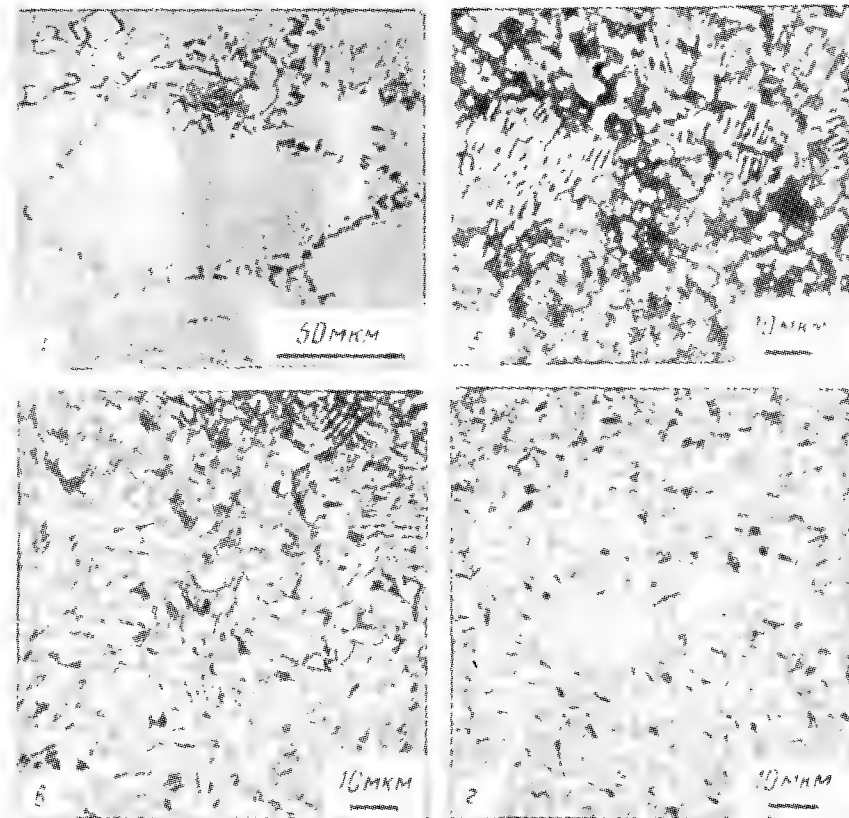


Рис.17.10. Сплав René 95 в различном состоянии:

а — после литья и обработки давлением; *б* — порошковый (—100 меш), после ВИД; *в* — порошковый (—100 меш), после ВИД и штамповки; *г* — порошковый (—150 меш), после экструдирования

необходимо проводить их направленную термомеханическую обработку. Порошки УДО материалов не нуждаются в инертной защитной среде при обработке и могут компактироваться в холодную до ~80% полной плотности. Это можно осуществлять одноосным или холодным изостатическим прессованием. Химически неактивная природа этих порошков позволяет подвергать их такой обработке. Компактированная в холодную масса или сыпучий порошок помещается в контейнер, нагревается до высокой температуры и подвергается экструзии до получения совершенно плотного материала. Конечный продукт (вследствие распределения оксидов) обладает очень

мелкозернистой (1 мкм) структурой (рис. 17.11). Полученная после экструзии заготовка может использоваться в термообработанном (после консолидации) виде или же подвергаться дальнейшей механической обработке (ковке). Независимо от этого заключительной операцией технологической цепочки является рекристаллизация (часто направленная), в результате которой вырастают удлиненные (с большим отношением длины к ширине) и очень стабильные (вследствие закрепления границ инертными оксидами) зерна. Рекристаллизация обычно проводится при 1260°C. Часто каждое зерно может иметь длину до десяти сантиметров. Такой размер зерен и их преимущественная направленность обеспечивают исключительную высокотемпературную стабильность и прочность этих материалов за счет сведения к минимуму протяженности межзеренных границ в поперечном направлении [22]. В процессе консолидации, а также, возможно, из-за избытка свободного кислорода, отмечалось образование алюмината иттрия $Y_2O_3-Al_2O_3$.

17.3. Термомеханическая обработка

Термомеханическая обработка порошковых суперсплавов преследует несколько целей. В порядке их важности это:

1. Горячая деформация для нейтрализации влияния дефектов, связанных с загрязнениями [23,24]. Это могут быть внутренние дефекты, изначально присутствующие в исходном порошке (например, керамические включения, заполненные аргоном поры и окисленные частицы порошка), или же внешние, попадающие в него извне, как, например, реактивные и металлические примеси, попадающие в порошок в процессе его обработки (кусочки резины, тряпки, осколки вторичной окалины и металлические включения сплавов при перекрестном загрязнении). (Определим *внутренние* дефекты как дефекты, по своему происхождению связанные с процессами изготовления порошка, включая операции плавления и распыления. Термин *внешние* относится к дефектам, возникающим при дальнейшей обработке порошка).

2. Снижение стоимости деталей за счет рационального использования материала при их производстве. За счет хорошей способности этих материалов к формоизменению, обусловленной их сверхпластическими свойствами, возможно получение высокоточных поковок деталей.

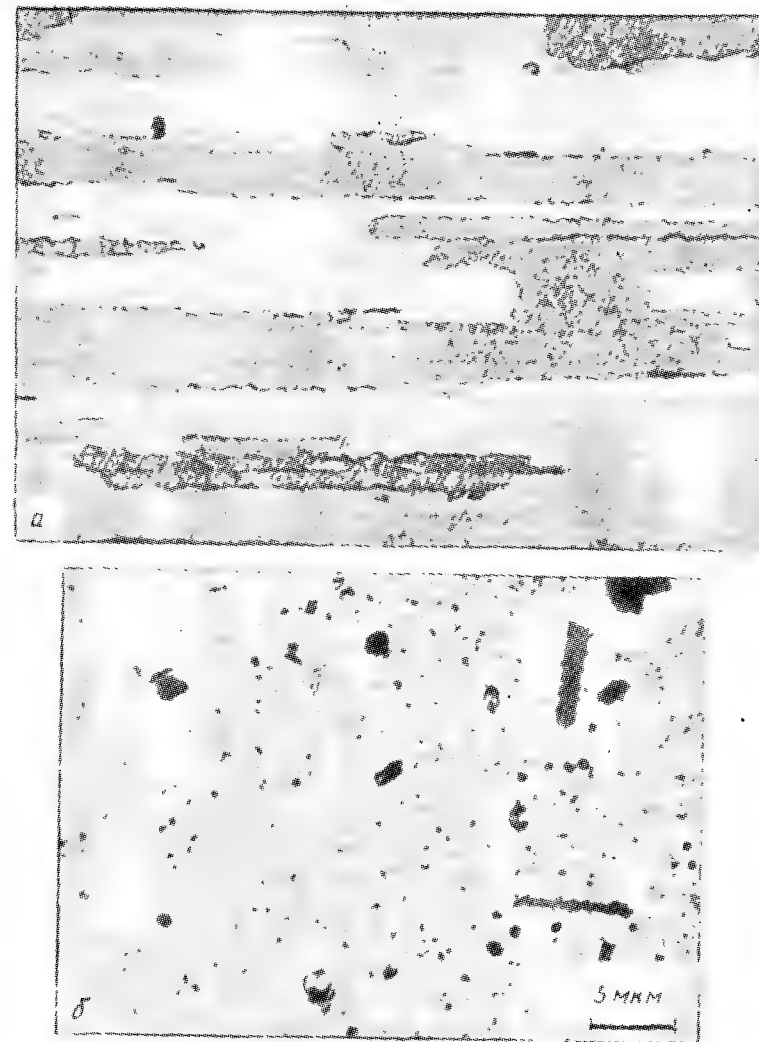


рис.17.11. Сплав МА-754 после экструдирования и рекристаллизации: а — микроструктура в продольном сечении; $\times 100$; б — ТЭМ, демонстрирующая мелкодисперсные частицы оксидов (и/или карбидов) и двойники

3. Достижение требуемого качества материала за счет микроструктурных изменений, связанных с пластическим течением тела зерна, формированием структур типа ожерелья или, в случае УДО сплавов, деформацией материала до критического значения.

Как правило, порошки суперсплавов в консолидированном состоянии отличаются хорошими механическими свойствами и достаточно высокой их однородностью. Ковка, если она и оказывает какое-либо влияние, вызывает лишь незначительное улучшение статических свойств, хотя при этом и наблюдается тенденция к разрушению дефектной структуры при пластическом течении металла и динамической рекристаллизации. В то же время термомеханическая обработка приводит к повышению минимального уровня динамических свойств, значения которых определяются содержанием дефектов в материале.

Ковка порошковых суперсплавов может производиться разными способами, но наиболее широко применяется операция изотермическойковки, когда и оснастка и обрабатываемый металл находятся при одной и той же температуре. Например, консолидированный при температуре ниже сольвус (температуры растворимости γ' -фазы) порошок сплава René 95 имеет мелкозернистую (2–5 мкм) структуру и обладает сверхпластическими свойствами [25], т.е. при малых скоростях деформации пластическое течение этого материала протекает при очень небольших напряжениях. Результатом деформации является увеличение напряжения до пикового значения и последующее разупрочняющее течение материала с постоянной скоростью накопления деформации.

Как правило, ковка производится со скоростью 1 мин^{-1} (от $0,1$ до 2 мин^{-1}) при 1200°C и напряжении течения $50\text{--}100 \text{ МПа}$ в зависимости от скорости деформации. Такие сплавы имеют значение коэффициента чувствительности к скорости деформации ($M = d\epsilon/d\sigma$), близкое к $0,5$, так что при ковке очень важное значение приобретает точный выбор скорости деформации. Ковку с использованием горячего штампа можно проводить и при высоких скоростях деформации (до нескольких мин^{-1}), однако при этом выход готовой продукции (возможность изготовления изделий с предельными отклонениями размеров в рамках допусков) и долговечности

оснастки могут ухудшиться. Послековки эти сплавы обычно подвергаются частичному растворяющему отжигу (при температуре ниже линии сольвус) с одним или несколькими циклами старения.

Большая работа была проведена по разработке малоуглеродистой модификации порошкового сплава Astroloy (APK1), состав которого приведен в табл. 17.1. Этот материал изготавливается ГИП консолидацией при температурах выше линии сольвус (выше температуры растворения γ' -фазы), что необходимо для получения достаточно крупнозернистой структуры (5–6 балл ASTM). Термомеханическая обработка сплава проводится на стандартном кузнечном оборудовании с высокими скоростями деформации (до 1000 мин^{-1}). В результате формируется так называемая ожерельевая микроструктура, характерной особенностью которой является наличие крупных деформированных зерен, окруженных ожерельем из рекристаллизованных мелких зерен. Как утверждают, такая структура материала обеспечивает хорошее сочетание скоростей зарождения и роста трещин. Предпринимались попытки создания такой структуры и в порошковом сплаве René 95, однако в этом случае в конце концов предпочтение было отдано полностью рекристаллизованной мелкозернистой структуре [26,27].

Сплавы из быстро затвердевающего порошка, производимого центробежным распылением, согласно разработкам фирмы "Pratt & Whitney Aircraft" имеют несколько иное назначение, чем сплавы R-95, IN-100, MERL-76 и малоуглеродистый сплав Astroloy. Сплавы такого рода (серии NiAlMo; см. табл. 17.1) рассматриваются в качестве материала для лопастей газовых турбин [23]. Консолидация порошков таких сплавов проводится теми же методами, что описаны выше, но после нее для получения текстурированной направленной структуры с сильно вытянутыми зернами эти сплавы, так же как и УДО материалы, проходят термомеханическую обработку, приводящую к направленной рекристаллизации материала. Сообщается, что по своим свойствам эти материалы не уступают, а в ряде случаев и превосходят литейные сплавы, применяемые в настоящее время для изготовления лопастей наиболее совершенных газовых турбин.

Сплавы, упрочняемые дисперсными оксидами, проходят стандартную для всех суперсплавов термомеханическую обра-

ботку, так как они в консолидированном состоянии имеют мелкозернистую структуру и обладают сверхпластическими свойствами, если их состав близок к составу γ -упрочняемого сплава МА-6000. Температура обработки 815–1100°C. Основная цель при проведении термомеханической обработки заключается в горячей деформации материала до критической величины, необходимой для его рекристаллизации. Деформацию обычно проводят на горячей оснастке, что позволяет более экономно расходовать материал при изготовлении деталей и уменьшить его растрескивание, а также обеспечивает надлежащее управление самим процессом деформации. После деформации материала для выращивания зерен нужной формы и размера проводят его рекристаллизацию при высоких температурах (>1260°C). Для усиления желательной направленности структуры (<100> текстуры) рекристаллизацию часто проводят в условиях температурного градиента. После этого для получения нужного распределения по размерам γ -выделений и карбидов сплавы типа МА-6000 проходят такую же термообработку, что и обычные суперсплавы, упрочняемые выделениями γ -фазы.

17.4. Механические свойства

Статические механические свойства порошковых сплавов, определяемые при испытаниях на растяжение, ползучесть и длительную прочность, напрямую связаны с составом сплава и его структурой. Сама же структура, как известно, существенно зависит от размера частиц порошка, метода их консолидации и режима термообработки. Для информации в табл. 17.3 приведены ссылки на литературные источники, содержащие данные по производимым в настоящее время сплавам [24].

Вследствие постоянного повышения требований к рабочим характеристикам и надежности газовых турбин очень большое внимание уделяется определению механизмов, контролирующих циклические механические свойства суперсплавов и возможности управления этими свойствами, особенно малоциклового усталостью. Эта критически важная для конструкционных материалов характеристика в современных порошковых сплавах определяется в основном наличием в них дефектов. В данном случае дефектом считается любая неоднородность

Таблица 17.3. Механические свойства порошковых суперсплавов [24]

Сплав	Растяжение					Длительная прочность		
	T, °C	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	ϵ , %	Δs , %	T, °C	σ , МПа	Средняя долговечность, ч
U-700 ^a	760	1027	1020	20	28	760	586	25
IN-100 ^b	704	1268	1065	20	21	760	655	35
René 95 ^b	649	1503	1138	13,5	14,9	649	1034	54
Astroloy (низкоуглеродистый) ^г	649	1324	979	25,6	25,9	760	634	89

а — ГИП + термообработка; б — приготовлен из порошка фракции —100 меш, экструзия и гатеризация (изотермическая ковка); в — приготовлен из порошка фракции —150 меш, ГИП при 1120°C и термообработка; г — ГИП при 621°C, отжиг 1080°C/4 ч, закалка в масло + 649°C/24 ч, охлаждение на воздухе +760°C/8 ч, охлаждение на воздухе.

материала, способная инициировать развитие усталостных трещин любым, кроме кристаллографического механизма, способом.

Свойства УДО материалов, технология приготовления и область применения которых имеют свои специфические особенности, будут рассмотрены отдельно.

Влияние структуры: размер зерна

Одной из положительных характерных особенностей порошковых суперсплавов является их мелкозернистая однородная структура. Обычно размер зерна в современных порошковых суперсплавах соответствует 7–12 баллу ASTM. Для иллюстрации на рис. 17.10 представлены типичные микроструктуры литого и деформированного сплава René 95 и порошковых сплавов René 95, полученных горячим изостатическим прессованием, а также экструзией с изотермической ковкой. ГИП порошковые сплавы имеют более мелкое (8 балл ASTM) и однородное зерно, чем литой и деформированный сплав, а термообработанный после экструзии сплав обладает еще более мелкозернистой структурой (11–12 балл ASTM). В табл. 17.4 приведены сравнительные данные по механическим свойствам этих трех материалов [25]. В полном соответствии с соотношением Петча прочность и пластичность при растяжении с измельчением зерна возрастают [26].

Таблица 17.4 Термообработка, размер зерна и механические свойства при растяжении сплава René 95, приготовленного по разным технологиям [25]

Технология приготовления сплава		Экструзия и ковка	ГИПБ	Термообработка в катаных листах
Режим термообработки		1120°C/1 ч, возд. охл. + + 760°C/8 ч, возд. охл.	1120°C/1 ч, возд. охл. + + 760°C/8 ч, возд. охл.	1220°C/1 ч, возд. охл. + + 1120°C/1 ч, возд. охл. + + 760°C/8 ч, возд. охл. 150 (3–6 балл ASTM)
Размер зерна, мкм.		5 (11 балл ASTM)	8 (8 балл ASTM)	
Механические свойства при растяжении, 380°C				
$\sigma_{0.2}$, МПа	1140		1120	940
σ_B , МПа	1560		1560	1210
ε , %	8,6		16,6	8,6
Δs , %	19,6		19,1	14,3
Механические свойства при растяжении, 649°C:				
$\sigma_{0.2}$, МПа	1140		1100	929
σ_B , МПа	1500		1500	1250
ε , %	12,4		13,8	9,0
Δs , %	16,2		13,4	13,0

а — технология приготовления: порошок фракции –150 меш, экструзия при 1070°C с обжатием по площади 7 к 1 с изотермической ковкой при 1100°C до усадки 80%; б — технология приготовления: порошок фракции –150 меш, ГИП при 1120°C и напряжении 100 МПа в течение 3 ч; в — технология приготовления: поперечная листовая прокатка, термообработка 1218°C в течение 1 ч.

Термообработка

После термообработки влияние размера зерна проявляется гораздо сильнее. Данные в табл. 17.5 показывают влияние термообработки и размера зерна на свойства порошкового сплава René 95, приготовленного экструзией с коэффициентом обжатия 12:1 порошка, полученного с помощью процесса с вращающимся электродом [27]. После повышения температуры растворяющего отжига с 1120 до 1200°C наблюдается пятикратное повышение долговечности до разрушения. Предел текучести на уровне деформации 0,2%, с другой стороны, снижается на 18%. Можно привести другой пример (табл. 17.6), когда после отжига того же сплава при температуре выше температуры растворимости γ' -фазы (1154°C) происходит увеличение как размера зерна, так и долговечности в условиях длительной прочности при одновременном снижении предела текучести. Рост зерна после термообработки при температурах выше линии сольвус представляется вполне естественным процессом, протеканию которого способствует растворение расположенных по границам зерен выделений γ' -фазы.

Свойства упрочняемых γ' -фазой суперсплавов, таких как René 95, весьма чувствительны к скорости охлаждения после растворяющего отжига. Скорость охлаждения определяется закалочной средой и толщиной поперечного сечения материала. В работе [28] показано, что скорость охлаждения оказывает значительное влияние на размер γ' -выделений и характеристики разрушения при растяжении и ползучести при термообработке дисков из René 95 по трем режимам:

1. 1120°C/1 ч, закалка в соль + 870°C/1 ч, охлаждение на воздухе + 650°C/24 ч, охлаждение на воздухе.
2. 1090°C/1 ч, закалка в масло + 760°C/16 ч, охлаждение на воздухе.
3. 1120°C/1 ч, охлаждение на воздухе + 760°C/16 ч, охлаждение на воздухе.

В каждом из этих режимов термообработки температура "растворения" ниже температуры сольвус для γ' -фазы, равной приблизительно 1150°C. Это предотвращает интенсивное огрубление зерен, возможное при полном растворении γ' -фазы. На рис. 17.12 представлены электронно-микроскопические фотографии реплик, показывающие характер

Таблица 17.5. Механические свойства порошкового сплава René 95 при повышенных температурах^а

Характеристики	AMS5713B	При температуре экструзии, °C					Растворяющий отжиг при 1163°C, 2 ч, охлаждение на воздухе		Растворяющий отжиг при 1204°C, 4 ч, охлаждение на воздухе		
		1010	1038	1065	1093	1010	1038	1065	1093		
Растяжение (760°C)											
σ_B , МПа	931	993	979	993	986	1007	986	986	979	979	
$\sigma_{0,2}$, МПа	724	938	924	938	924	848	848	869	765	765	
ϵ , %	5	21,9	23,6	15,1	20,6	28,5	28,2	20,6	25,5	25,5	
$\Delta\epsilon$, %	8	35,3	37,1	19,6	27,3	34,7	35,4	27,0	33,9	33,9	
Длительная прочность (899°C, 172 МПа)											
Долговечность		11,7	4,9	4,7	12,0	51,8	34,0	29,6	68,6	68,6	
ϵ , %		29,4	25,0	31,6	20,4	15,9	18,3	18,8	11,5	11,5	
$\Delta\epsilon$		36,8	33,4	39,4	29,9	30,9	29,9	27,9	30,7	30,7	
Размер зерна (балл ASTM)		12	11	11	9,5	7	8	9	6,5	6,5	

а Порошок получен по технологии с вращающимся электродом. Все образцы состарены при 1650°C за 4 ч.

AMS — спецификация на материалы для аэрокосмической промышленности.

^а Порошок получен по технологии с вращающимся электродом. Все образцы состарены при 1650°C за 4 ч. AMS — спецификация на материалы для аэрокосмической промышленности.

Таблица 17.6. Свойства порошкового сплава René 95

Сплав	Размер зерна, балл ASTM	Растяжение при 649°C					Длительная прочность, ч, 649°C, 965 МПа
		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ϵ , %	$\Delta\epsilon$, %		
ГИП René 95 ^а	8	1503	1138	13,8	15	87150	
ГИП René 95 ^б после отжига выше температуры солюс	6	1413	1000	16	9	244298	

^а Технология изготовления: порошок фракции —150 меш, ГИП при 1121°C, 100 МПа/3 ч, 1121°C/1 ч, + 871°C/1 ч, + 649°C/24 ч. ^б Технология изготовления: порошок фракции —150 меш, ГИП при 1121°C, 100 МПа/3 ч, 1204°C/1 ч, + 1121°C/1 ч, + 871°C/1 ч, + 649°C/24 ч.

первичных (эвтектических) и промежуточных выделений γ' -фазы. Первичные γ' -выделения имеют почти одинаковый размер от 1 до 3 мкм. С понижением температуры растворения объемная доля этих выделений увеличивается. При охлаждении после растворяющего отжига происходит образование промежуточных γ' -выделений. Чем выше скорость охлаждения, тем меньше их размер и равномернее распределение по объему. Термообработка по режиму С (табл. 17.7) с охлаждением на воздухе приводит к образованию наиболее крупных промежуточных выделений γ' -фазы, порядка 0,2 мкм. В закаленных материалах размер промежуточных γ' -выделений был наименьший, приблизительно 0,05 мкм. Данные механических испытаний на растяжение (рис. 17.13) свидетельствуют, что медленное охлаждение приводит к потере прочности, но более высокой пластичности.

Тенденция изменения характеристик длительной прочности и ползучести (табл. 17.7) согласуется с данными, полученными при испытаниях на растяжение: снижение скорости охлаждения приводит к снижению прочностных свойств материала.

Дефекты и усталость

Хотя применение порошковой технологии и обеспечивает улучшение свойств и более высокую экономическую эффективность по сравнению с процессами литья и деформации, однако малоцикловая усталость порошковых материалов все-таки

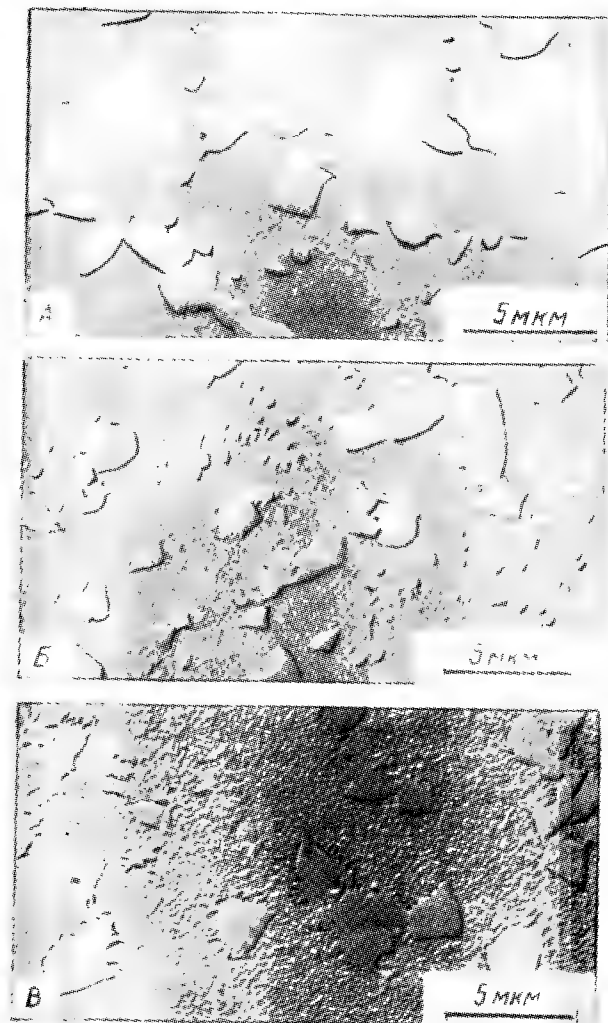


Рис.17.12. Сплав René 95. ТЭМ, реплик, демонстрирующая влияние термической обработки на размер частиц γ -фазы:
 А — 1121 °С, 1 ч, закалка в соляной расплав +871 °С, 1 ч, охлаждение на воздухе +649 °С, 1 ч, охлаждение на воздухе; Б — 1093 °С, 1 ч, закалка в масло +760 °С, 16 ч, охлаждение на воздухе; В — 1121 °С, 1 ч, охлаждение на воздухе +760 °С, 16 ч, охлаждение на воздухе

Рис.17.13. Сплав René 95 (диск). Влияние термической обработки на механические свойства материала, подвергнутого экструдированию и изотермической штамповке (светлые значки — σ_B и ψ соответственно, темные — $\sigma_{0,2}$ и δ ; А, Б, В — режимы термической обработки (см. табл. 17.7)

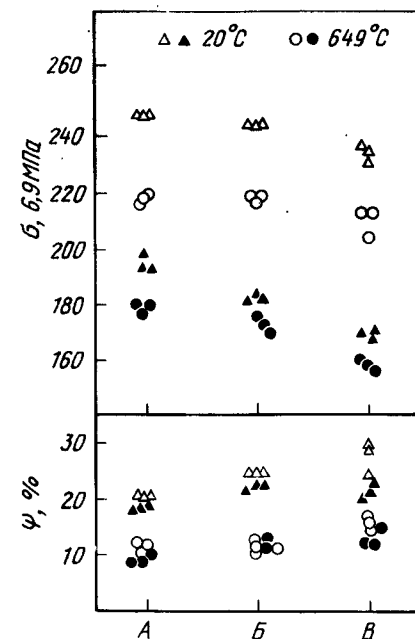


Таблица 17.7. Влияние термообработки дисков из сплава René 95, полученного экструзией и готоризацией, на ползучесть и длительную прочность [28]

Ковка	T, °C	σ , МПа	Полная деформация за 50 ч, %	Долговечность, ч	Режим термообработки
1	650	1034	—	85,2	А
1	650	848	0,02	—	А
2	650	1034	—	107,7	В
2	650	848	0,02	—	В
3	650	1034	—	18,6	С
3	650	848	0,16	—	С

Примечание. Все образцы вырезаны из обода диска и ориентированы тангенциально. Режимы термообработки: А = 1120°С/1 ч, закалка в соли + 870°С/1 ч, охлаждение на воздухе + 650°С/24 ч, охлаждение на воздухе; В = 1100°С/1 ч, закалка в масле + 760°С/16 ч, охлаждение на воздухе; С = 1120°С/1 ч, охлаждение на воздухе + 760°С/16 ч, охлаждение на воздухе.

не может превысить некоторое предельное значение, определяемое наличием в них дефектов, попадающих в материал на разных этапах технологического процесса его приготовления. Природа и распределение этих дефектов зависят от размера частиц порошка и способа их консолидации.

Дефекты в порошковых сплавах хорошо изучены в консолидированном горячим изостатическим прессованием сплаве René 95. Эти результаты в основном получены в ходе всестороннего исследования образцов после проведения испытаний на малоцикловую усталость [25,27]. В табл.17.8 приведены обобщающие сведения о дефектах основных четырех видов, обнаруженных в области инициации разрушения при малоцикловых усталостных испытаниях образцов из сплава René 95, приготовленного горячим изостатическим прессованием порошка фракции -150 меш и прошедшего термообработку по режимам, близким к указанным в табл.17.4.

Керамические включения первого и второго типа показаны на рис.17.14. Дефекты первого типа представляют собой одиночные и часто крупные частицы, тогда как дефекты второго типа состоят из скоплений мелких частиц. Дефекты

Таблица 17.8. Сравнение типов и размеров дефектов в области инициации разрушения при малоцикловой усталости сплава René 95, приготовленного разными способами [28]

Температура, °С	Полная деформация, %	Тип дефекта	Размер дефектов (10 ³ мкм ²)					
			ГИП		ГИП + К		ЭКС + К	
			Средний	Max	Средний	Max	Средний	Max
540	< 0,75	1	4,3	23,2	3,4	10,3	3,1	6,3
		2	6,1	32,2	3,9	7,2	5,7	7,8
		3	12,1	156,1	Нет	Нет	Нет	Нет
		4	4,1	6,6	Нет	Нет	Нет	Нет
540	> 0,75	1	7,2	32,2	2,5	7,7	3,1	5,2
		2	8,4	71,6	3,1	8,4	4,6	10,3
		3	12,4	53,9	2,7	2,9	Нет	Нет
		4	3,4	4,4	0,5	0,9	0,6	1,0
400	0,75	1	4,8	5,9	4,1	8,8	2,6	5,6
		2	5,5	8,4	2,7	6,0	3,4	6,6
		3	4,1	4,1	Нет	Нет	Нет	Нет
		4	Нет	Нет	0,7	1,0	0,3	0,5

Примечание. ГИП + К — горячее изостатическое прессование + изотермическая ковка. ЭКС + К — экструзия + изотермическая ковка. Типы дефектов: 1 — керамические включения; 2 — скопления керамических включений; 3 — первичные порошковые границы (ППГ); 4 — поры.

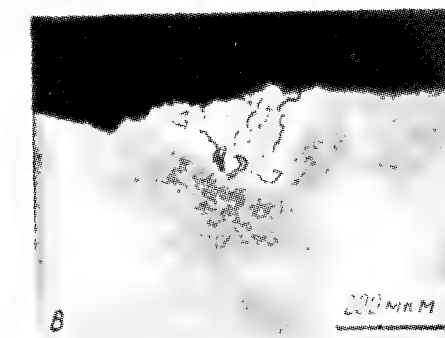
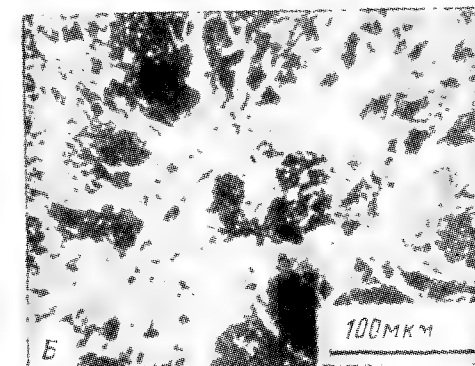
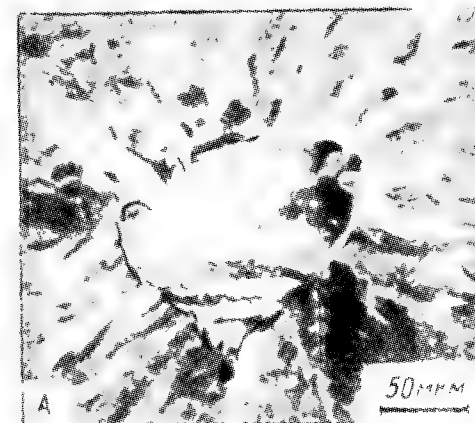


Рис. 17.14. Микрофотографии структуры сплава René 95 с дефектами типа 1, 2 и 3 (см. табл. 17.8):

А — фрактография (РЭМ) места зарождения усталостного разрушения у дефекта типа 1; Б — то же у дефекта типа 2; В — световая микрофотография металлографического шлифа с дефектом типа 3

обоих этих видов попадают в материал из тигля, в котором находился расплав, разливочного ковша или распыляющего сопла. Основными металлическими примесями в порошковых сплавах обычно являются алюминий и (в Hf-содержащих сплавах) гафний; кроме того, в материале обычно присутствует некоторое количество циркония, магния и кальция, зависящее от типа используемого огнеупора. Размер дефектов ограничен размером ячеек сита, через которое просеивается порошок, и практически не меняется в процессе горячего изостатического прессования. Как показано в табл. 17.1, средняя площадь керамических дефектов обычно составляет около 6500 мкм^2 и лишь иногда достигает $32000\text{--}65000 \text{ мкм}^2$.

Дефекты третьего типа, или первичные порошковые границы (ППГ)¹, представляют собой "размытые" дефекты и, как правило, занимают гораздо больший объем материала, чем дефекты первого и второго типа. Как показано на рис. 17.15, дефекты третьего типа отличаются характерной полунепрерывной сеткой из мелких оксидных или карбидных выделений вокруг поверхности исходной частицы порошка. Ядро исходной примесной частицы можно считать центром области, оказывающей загрязняющее воздействие. На рис. 17.15, А представлен пример дефекта типа ППГ с сохранившимся ядром в виде включения частицы огнеупора. Дефекты типа первичных порошковых границ вызывают появление на фрактограмме усталостного излома характерных особенностей типа шаров или впадин, что видно на рис. 17.15, Б. Для появления дефектов третьего типа необходим источник кислорода или углерода, вступающих в реакцию с поверхностью порошка в процессе ГИП. В зависимости от природы и числа загрязняющих включений дефекты типа ППГ могут распространяться на область от нескольких десятков квадратных микрометров до области, площадь которой на несколько порядков величины превышает максимальный размер $160 \cdot 10^3 \text{ мкм}^2$, приведенный в табл. 17.8. Таким образом, дефекты типа первичных порошковых границ оказывают наиболее значительное влияние на ухудшение динамических свойств порошковых суперсплавов.

Так как распыление порошков при их производстве осу-

¹Т.е. границы между исходными частицами порошка, сохранившиеся в консолидированном порошковом сплаве. *Прим. перев.*

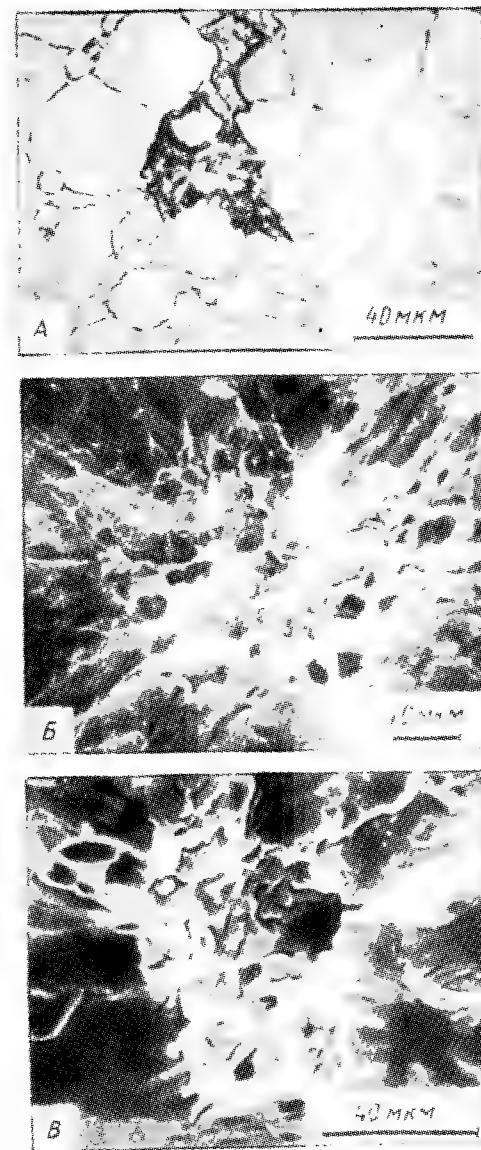


Рис. 17.15. Микрофотография структуры сплава René 95 с дефектами типа 3 и 4 (см. табл. 17.8):

А — световая микрофотография металлографического шлифа с дефектом типа 3; Б — фрактография (РЭМ) места зарождения усталостного разрушения у дефекта типа 3; В — то же у дефекта типа 4

ществляется в атмосфере аргона, то иногда происходит захват атомов аргона частицами порошка, что приводит к появлению в порошковых материалах пор или дефектов четвертого типа. Пример такого дефекта показан на рис. 17.15, В. Размеры таких дефектов в материале, изготовленном из порошка с фракцией помола —150 меш, редко превышают 6000 мкм^2 . В материале, изготовленном из более крупного порошка, поры могут быть значительно крупнее, а разброс значений долговечности при испытаниях на малоцикловую усталость гораздо больше.

Влияние дефектов на долговечность при малоцикловой усталости зависит от размера дефектов и их расположения в образцах. Эта зависимость показана на рис. 17.16 на примере ГИП сплава René 95, испытанного при 540°C . Следует отметить, что при одинаковом размере дефекты, расположенные внутри материала, вызывают не столь значительное ухудшение свойств, как поверхностные дефекты. Это во мно-

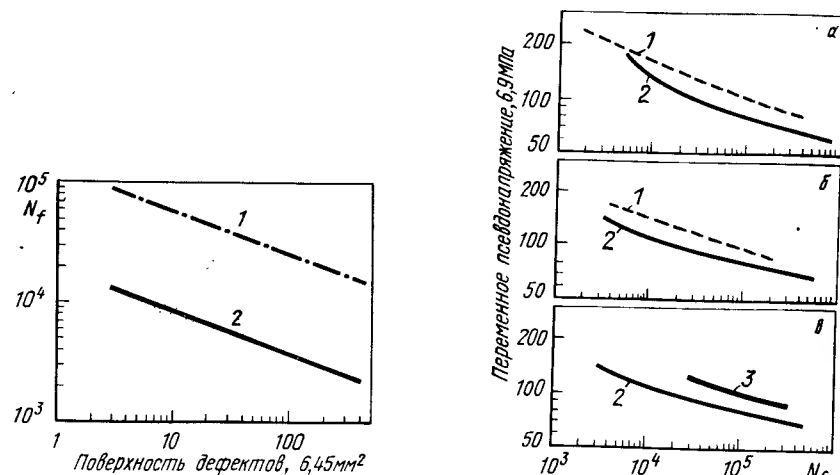


Рис. 17.16. Сплав René 95 (—150 меш, после обработки ВИД). Влияние размера дефектов и расположения разрушений на долговечность в условиях испытаний на малоцикловую усталость (538°C , $A=1$):

1 — разрушение возникает во внутренних объемах;
2 — разрушение возникает на поверхности

Рис. 17.17. Сплав René 95. Сравнение средней долговечности в условиях испытаний на малоцикловую усталость после обработки по трем режимам: ВИД (1), экструдирование с изотермической штамповкой (2) и ВИД с изотермической штамповкой (3). Штамповка выполнена при 399°C (а) и 538°C (б, в)

гом обусловлено отсутствием вредного взаимодействия внутренних дефектов с окружающей средой.

Влияние термомеханической обработки на малоцикловую усталость

Было отмечено благоприятное влияниековки консолидированного порошкового сплава René 95 на его долговечность при малоцикловой усталости [25, 27]. Минер и Гайда [25] показали, что при высоких деформациях усталостные свойства при малоцикловых испытаниях сплавов René 95, приготовленных горячим изостатическим прессованием, экструзией + ковкой и литьем + деформацией, мало отличаются друг от друга. В то же время при деформациях менее 1% долговечность порошковых сплавов René 95 при малоцикловой усталости выше, чем литого и деформированного сплава, что объясняется более мелкозернистой структурой порошковых сплавов. Наивысшей долговечностью, как показано на рис. 17.17, обладает экструдированный и кованый материал [27]. Благоприятное влияниековки обусловлено двумя причинами: во-первых, в процессе обработки происходит более равномерное распределение дефектов по объему материала, а также возможно уменьшение их размеров, и, во-вторых, происходит дальнейшее измельчение зерна. При соответствующем выборе режима термомеханической обработки можно значительно снизить или вообще исключить вредное влияние дефектов типа первичных порошковых границ. Это хорошо видно из результатов анализа разрушения при малоцикловой усталости, представленных в табл. 17.8, которые свидетельствуют о снижении среднего размера дефектов и отсутствии дефектов типа ППГ после термомеханической обработки материала. В этом случае долговечность порошкового материала при малоцикловой усталости определяется наличием в нем небольших керамических включений.

Распространение трещин

Так как усталостная долговечность современных порошковых суперсплавов ограничивается наличием в них дефектов, то исследование процессов распространения трещин в материалах для аэрокосмической промышленности приобретает все более важное значение. В большинстве случаев при проведении таких исследований задается определенный начальный

размер дефекта и изучается скорость распространения трещины и остаточная усталостная долговечность материала. В работах Минера и Гайда [25] и Ван Стоуна с соавторами [29] показано, что основным фактором, определяющим скорость стадии II распространения трещины, является размер зерен (см. рис. 17.18). Обычно крупнозернистые материалы имеют более низкую стадию II распространения трещин.

Свойства материалов, упрочняемых дисперсными оксидами (УДО)

УДО материалы упрочняются сверхмелкими дисперсными выделениями оксидов, таких как Y_2O_3 , образующимися при высокой температуре, когда γ' -фаза, выделения которой обычно служат упрочняющими центрами, становится нестабильной. Требуемые механические свойства промышленных УДО материалов, таких как МА-754 и МА-6000, достигаются с помощью термомеханической обработки. Были разработаны соответствующие технологические процессы термомеханической обработки, приводящие к формированию стабильной структуры с

крупным рекристаллизованным зерном, вытянутым в направлении горячей деформации. Отношение его длины к ширине может достигать величины 10:1. Наличие ярко выраженной преимущественной направленности структуры приводит к различной степени анизотропии механических и физических свойств. Для случаев, когда требуется хорошая термоусталостная стойкость материала, например для направляющих ло-

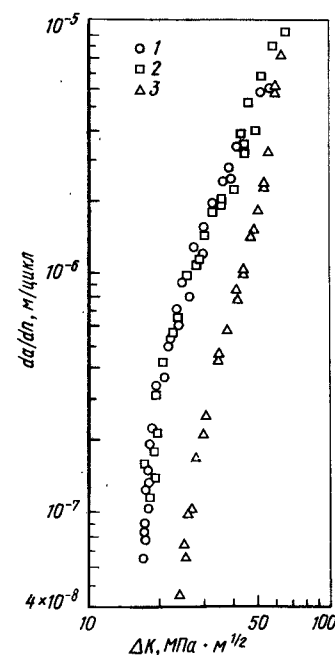


Рис.17.18. Сплав René 95. Характеристика циклического роста трещины при 540 °С у материала, обработанного методами порошковой и обычной металлургии: 1 — после экструдирования и изотермической штамповки; 2 — после ВИД; 3 — после литья и обработки давлением

патов газовых турбин, в сплаве МА-754 возможно создание сильной текстуры при деформации параллельно $\langle 100 \rangle$ кристаллографическому направлению. Такая текстура приводит к низкому значению модуля упругости в продольном направлении. Низкое значение модуля улучшает сопротивление термоусталости вследствие снижения напряжений при заданном уровне термической деформации. Анизотропия механических свойств заметна и при кратковременных испытаниях на растяжение, но гораздо сильнее она проявляется при изучении ползучести и длительной прочности, т.е. свойств, зависящих от времени. Свойства МА-754 и некоторых других сплавов в продольном и поперечном направлениях приведены в табл. 17.9. Как видно, прочностные свойства в поперечном направлении примерно на 5% ниже, чем в продольном, при соответствующем пятикратном снижении величины сужения площади поперечного сечения при растяжении и двух-трехкратном снижении напряжения разрушения при 1000-ч выдержке при 1100 °С.

Другие УДО сплавы, например, МА-956, были разработаны как высокотемпературные материалы для использования в виде листов. Достоинство этого сплава заключается в его отличном сопротивлении окислению. Сплав МА-6000 был разработан как материал, совмещающий высокотемпературную прочность, присущую УДО сплавам, с прочностью при промежуточных температурах сплавов, упрочняемых выделениями γ' -фазы. Типичные значения механических свойств этих

Таблица 17.9. Свойства материалов, упрочняемых дисперсными оксидами (УДО) [30]

Сплавы	Растяжение при 1100 °С				Напряжение разрушения за 1000 ч, МПа
	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	ε , %	Δs , %	
МА-754					(1100 °С)
В продольном направлении	148,2	134,4	12,5	24	93,8
В поперечном направлении					
вдоль длинной оси	131	120,6	3,5	1,5	24,1
МА-956					(980 °С)
В продольном направлении	91	84,8	3,5	—	66,9
В поперечном направлении	89,6	82,7	4,0	—	62,7
МА-6000					(1100 °С)
В продольном направлении	222	191,7	9,0	31,0	110,3
В поперечном направлении	177,2	170,3	2,0	1,0	—

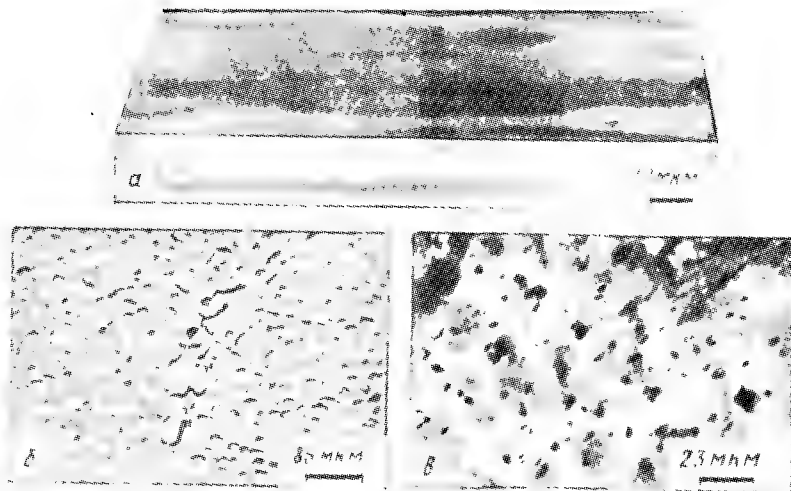


Рис.17.19. Сплав МА-6000 (Inconel). Микроструктура, сочетающая вытянутые зерна с выделениями γ' -фазы и частицами иттрийалюминиевых оксидов: а — световая макрофотография структуры заготовки с вытянутыми зернами; б — микрофотография реплики, демонстрирующая продукты старения; в — ТЭМ снимок мелкодисперсных оксидных частиц и выделений γ' -фазы

сплавов также приведены в табл.17.9, а их структура показана на рис.17.19.

17.5. Перспективы порошковой технологии

Из всего вышеизложенного ясно, что порошковая технология изготовления многокомпонентных сплавов с заданным комплексом механических свойств вполне оправдывает себя с экономической точки зрения.

Для материалов газовых турбин одним из основных факторов, ограничивающих возможности их применения, может стать склонность к деградации усталостной долговечности при наличии в материале дефектов. В связи с этим необходимы дальнейшие усилия по усовершенствованию технологии изготовления порошковых материалов, позволяющие исключить само появление таких дефектов. Этого можно достичь повышением чистоты исходных расплавляемых материалов и проведением процесса распыления порошка на установках, в которых отсутствуют керамические детали и узлы. Для гарантии качества порошковых материалов уже в процессе их изготовления, а не по результатам последующего анализа необходима разработка методов непрерывного контроля над параметрами процесса, его моделирования и оперативного управления. Так как долговечность при малоциклового усталости определяется инициацией поверхностного разрушения, то для его замедления следует разработать методики усиления поверхностного слоя за счет генерирования поверхностных сжимающих напряжений. Возможность реализации такого подхода была с успехом продемонстрирована целым рядом исследователей [31, 32]. В будущем также следует активизировать усилия по модификации составов старых и разработке новых сплавов для получения материа-

лов, менее чувствительных к внутренним дефектам. Модификацию состава следует рассматривать и как средство достижения нужного для работы в газовых турбинах баланса всех остальных свойств материала. Кроме того, в будущем, возможно, возникнет необходимость в разработке новых методов консолидации порошка, позволяющих реализовать все преимущества уникальной структуры материала, формирующейся в процессе быстрого затвердевания. С повышением качества порошка, его доступности и улучшением промышленных методов производства следует ожидать значительного расширения применения порошковых материалов.

На современном этапе распространению порошковой технологии способствует постоянное повышение требований к материалам для газовых турбин. Новые порошковые материалы типа дисперсионно-упрочняемых сплавов или сплавов серии NiMoAl обладают большими потенциальными возможностями, расширяющими возможные области их применения, однако с развитием конкурирующих технологических процессов и таких материалов, как керамики и керамические композиционные материалы, все большее значение приобретает фактор экономической эффективности.

Порошковые суперсплавы применяются уже более 15 лет и многие из ныне существующих ограничений, накладываемых на процесс их производства или использования, проявились не сразу. 15 лет назад еще не было никакого опыта их применения. Теперь же, опираясь на оценки потенциальных возможностей порошковых сплавов, производимые с учетом всех накопленных знаний, можно предложить много новых областей применения порошковых материалов.

Глава 18. СОЕДИНЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ

В.Енискавич

(William Yeniscavich, Westinghouse Electric Company, Pittsburgh, Pennsylvania)

Развитие современных сплавов совпало с развитием газотурбинных двигателей для авиапромышленности. Разработка сплавов шла быстро и во многих отношениях обошла разработку методов соединения деталей. По традиции основное внимание при разработке сплава уделяли его высокотемпературной прочности, длительной прочности и характеристикам окисления. Соединение деталей специалистами по сварке и пайке решали как проблему самостоятельную; к ним обычно обращались с заданием разработать процедуру и методы соединения для каждого из новых сплавов уже после того, как разработка самого сплава закончена. Для некоторых сплавов это выливалось в чрезмерно высокие цены, поскольку не удавалось предусмотреть и отрегулировать ряд металлургических переменных факторов, ответственных за сварочное растрескивание.

В настоящей главе мы будем рассматривать главным образом сварку суперсплавов. Из-за ограниченности места уделить столько же внимания обсуждению проблем пайки мы, к сожалению, не сможем.

18.1. Преимущества сварки

Несмотря на ряд трудностей сварка была и останется одним из главных методов, позволяющих изготавливать детали и

авиадвигателей, и двигателей для наземных установок. Сварка позволяет изготавливать части деталей в размерах, позволяющих экономно расходовать материал, практически исключая излишнюю массу и сохраняя умеренную цену. Применение сварных деталей не сопровождается значительным снижением срока эксплуатации установок, особенно если эти детали установлены не на наиболее опасных участках. Допуски, которые удается поддерживать на сварных деталях, достаточно малы, если для прихватывания и сварки применены соответствующие методы.

18.2. Проблемы, связанные со сваркой

Главная проблема, с которой приходится сталкиваться при сварке, — это макро- и микрорастрескивание. Макротрещины — достаточно крупные плоские нарушения сплошности, видимые невооруженным глазом. Микротрещины удается различить только с помощью металлографических (микроскопических) исследований. Предотвратить появление дефектов — это главная забота при сварке суперсплавов. Многие из них, подобно литейным 713С и В-1900, настолько склонны к микрорастрескиванию, что получить сварной шов без микротрещин просто невозможно.

Другая проблема при сварке суперсплавов — предотвратить снижение их механических свойств. В основном удается использовать приемы сварки, позволяющие избежать существенного снижения предела прочности или текучести, но пластичность сварных образцов снижается практически всегда. Это происходит из-за ликвации в затвердевающем металле шва, который оказывается менее пластичным, нежели аналогичный материал со структурой, сформированной в условиях деформационной обработки. Ликвация в затвердевающем металле сварного шва может привести и к снижению противокислительной стойкости. Если при затвердевании металла шва происходит ликвация элементов, отличающихся высокой плотностью электронных дырок, может произойти выделение σ -фазы или других охрупчивающих фаз в процессе сварки или уже в эксплуатации сплава. Надо исследовать каждый отдельный сплав, чтобы оценить, в какой степени при сварке могут ухудшиться его механические свойства. Для снижения ликвации может оказаться полезной термическая обработка

после сварки, но провести термическую обработку крупных изделий нередко бывает затруднительно.

Некоторые области в зоне термического влияния подвергаются воздействию высоких температур, в них может произойти ускоренный рост зерна, растворение и повторное выделение карбидов и прочих фаз. Подобные изменения способны привести к снижению коррозионной и противокислительной стойкости, так что каждое изменение необходимо исследовать в отдельности.

Следует избегать усиления швов (применения усиливающих валиков, лицевого и с обратной стороны шва) в тех случаях, когда основным видом отказа является усталость. Известно [1, 2], что применение усиливающих валиков с обратной стороны шва приводит к 2,25–2,5-кратному снижению усталостной прочности. Чтобы избежать усталостных проблем, лучше всего помещать сварные детали в слабо нагруженные участки.

18.3. Сварочные процессы

В перечне данных по сварке конструкций¹ [3] упомянуто 45 сварочных процессов. Применительно к сварке суперсплавов наиболее распространенные процессы приведены на рис. 18.1; это электродуговая сварка покрытым электродом, электродуговая сварка вольфрамовым электродом в среде защитного газа, электродуговая сварка расходным электродом в среде защитного газа, контактная и электронно-лучевая сварка. За общей и более подробной информацией об этих процессах лучше всего обратиться к справочникам по сварке суперсплавов [4–8].

Задача всех этих сварочных процессов заключается в том, чтобы создать локальный тепловой очаг, вызвать плавление и соединение двух металлических тел. Процессы существенно отличаются друг от друга, но в целом они — лишь разные способы создания локального теплового очага. В отношении сварки суперсплавов главное правило — ограничивать до минимума подводимое тепло и температуру между последующими сварочными проходами (температуру заготовки до и после того, как наложен очередной сварочный валик). Это поможет предотвратить растрескивание.

¹ Welding Engineering Data Sheets [3].

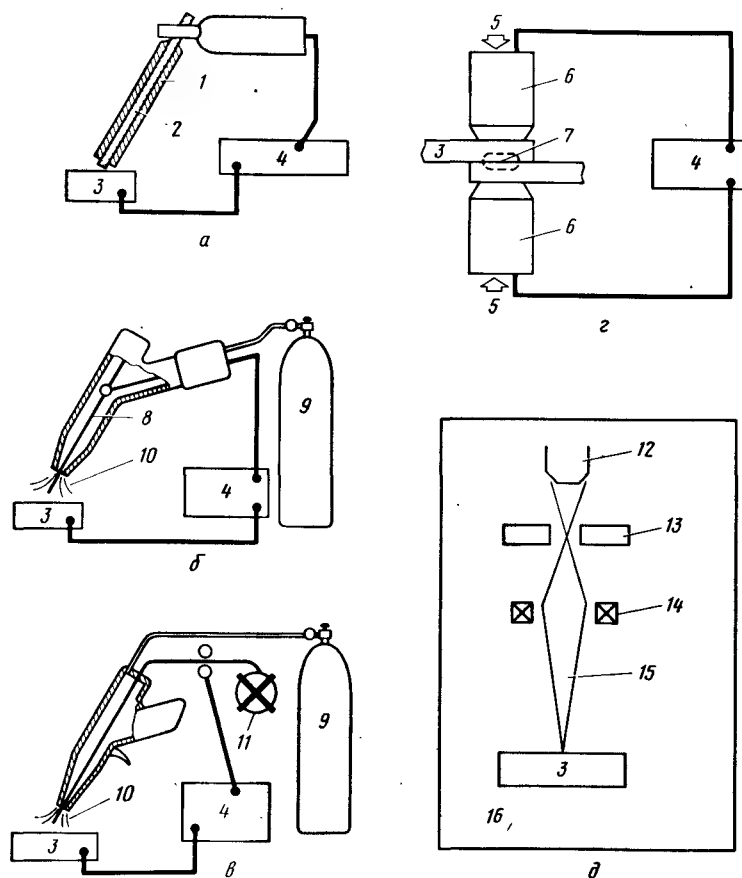


Рис.18.1. Несколько распространенных процессов сварки для соединения деталей из суперсплавов:

а — дуговая сварка под флюсом; *б* — дуговая сварка в среде защитного газа с вольфрамовым электродом; *в* — дуговая сварка в среде защитного газа с плавящимся электродом; *г* — сварка методом электросопротивления; *д* — электронно-лучевая сварка; 1 — покрытие; 2 — электродный стержень; 3 — свариваемое изделие; 4 — сварочный агрегат; 5 — прижимное усилие; 6 — электрод; 7 — сварное соединение; 8 — вольфрамовый электрод; 9 — система подачи газа; 10 — защитный газ; 11 — бобина с электродной проволокой; 12 — катод; 13 — анод; 14 — фокусирующая катушка; 15 — электронный пучок; 16 — вакуумируемая камера

Электродуговая сварка покрытым электродом

Электродуговая сварка — это процесс, в котором тепло поступает от электрической дуги между электродом — металлическим стержнем с нанесенным на него покрытием — и заготовкой. В результате разложения покрытия образуется защитная среда, а сам электрод служит источником присадочного металла. В сварочном производстве этот метод применен очень широко, но при сварке суперсплавов — в меньшей степени, поскольку трудно устранять флюс, сваривать тонкие сечения и невозможно автоматизировать процесс. В обычных случаях толщина свариваемого листа при таком методе сварки составляет 0,94 мм с применением установочного приспособления и 1,57 мм без закрепляющего или опорного приспособления. Имеется литература [9], где собраны типы существующих электродов на никелевой основе и дан перечень их поставщиков. За электродами из суперсплавов на основе кобальта или железа также можно обратиться к соответствующим поставщикам [10, 11].

Электродуговая сварка в среде защитного газа вольфрамовым электродом

При этом процессе дуга тоже образуется между одиночным электродом, в данном случае вольфрамовым, и заготовкой. В качестве защитных газов обычно применяют аргон и гелий. Присадочный металл, если его применяют, заблаговременно вводят в зону шва или подают в зону дуги из внешнего источника непосредственно в процессе сварки. Применительно к суперсплавам этот метод сварки намного популярнее всех других. Процесс чистый, и поэтому тонкие сечения варить легко. Разновидность этого метода — плазменно-дуговая сварка [12] — позволяет работать при небольших, но устойчивых токах и сваривать фольги толщиной около 0,25 мм. Процесс сварки вольфрамовым электродом в атмосфере защитного газа уже можно использовать как автоматизированный. Сведения о проволоке присадочного металла и ее поставщиках имеются в литературе [13]. То же можно сказать и о присадочной проволоке на кобальтовой и железной основах [10, 11].

Этот процесс подобен предыдущему во всем, кроме того, что в нем вместо вольфрамового электрода использован расходный электрод из присадочного металла. Расходуемый электрод обычно представляет собой катушку проволоки, проволока подается в зону сварочной горелки и образует присадочный металл для создания сварного шва.

Контактная электросварка. В этом случае необходимое тепло получают кратковременным пропусканием электрического тока высокой плотности и низкого напряжения через контактную поверхность, по которой должна произойти сварка. До, в процессе и после пропускания тока нагреваемые детали механически прижимают друг к другу, чтобы обеспечить их постоянный электрический контакт и "приковать" друг к другу. Максимальная достигаемая температура обычно выше температуры плавления основного металла. Однако для сплавов, упрочняемых дисперсионным твердением, провели предварительную работу, в которой удерживали максимальную температуру ниже температуры плавления, чтобы предотвратить срастание упрочняющих выделений.

Электронно-лучевая сварка. Сварку этим методом обычно ведут в вакуумированной камере, где вместе с заготовкой расположены устройства, генерирующие и фокусирующие электронный пучок. Сварка в камере связана с рядом ограничений, но обеспечивает совершенно инертную среду, так что металл можно сваривать, не загрязняя. Электронно-лучевую сварку применяют и в умеренном вакууме, и даже при атмосферном давлении, но пучок формируют всегда в высоком вакууме, только заготовка может находиться под повышенным давлением.

Выдающаяся особенность электронно-лучевой сварки — способность давать чрезвычайно узкий и глубоко проникающий сварной шов. При работе с суперсплавами шов глубиной 2,5 мм и шириной 1,5 мм — не редкость. Во многих случаях этот способ сварки применим, когда другие не пригодны. Наиболее значительные примеры — сварка деталей толстого и тонкого сечений, разнородных металлов. Метод важен и при изготовлении сложных конструкций, где допускаются лишь небольшие искажения, где необходимо варить в глубоких от-

верстиях, канавках и других сравнительно труднодоступных участках. Процесс легко автоматизировать, но из всех сварочных процессов он требует самого дорогостоящего оборудования и установочных приспособлений.

18.4. Автоматизация сварки

Сварка электродами с покрытием — это процесс ручной, сколь-нибудь серьезные попытки его автоматизировать не известны. Капитальные вложения в осуществление этого процесса малы, а мастерство оператора должно быть, напротив, весьма высоким. Сварку в среде защитного газа вольфрамовым или расходным электродом можно осуществлять и в ручном, и в автоматическом режимах. Для сварки в полуавтоматическом режиме сварочную горелку устанавливают на носителе, который перемещает ее по сварному шву; подключают также устройства, регулирующие скорость перемещения горелки и величину дугового промежутка. Дополнительные средства — запрограммированное перемещение электрода и смена напряжения — превращают процесс сварки в полностью автоматизированный.

Прежние способы автоматизации сварочного процесса базировались на задании определенной программы до начала процесса. Такой подход к управлению процессом называли цифровым. Недавно применили новый подход и разработали метод, названный методом адаптационного регулирования. В этом случае в процессе сварки следят за результирующими параметрами, например, за шириной ванны, и по ним отлаживают параметры входные — силу тока, чтобы вывести результирующие параметры на заранее заданный уровень. Различные методы адаптационного регулирования могут принести огромную пользу при сварке суперсплавов определенного назначения.

18.5. Описание сварных соединений

В простейшем представлении сварные соединения состоят только из двух зон: наплавленного металла и зоны термического влияния. Это представление было расширено до нескольких зон [14], они показаны на рис. 18.2 и получили нижеследующие наименования.

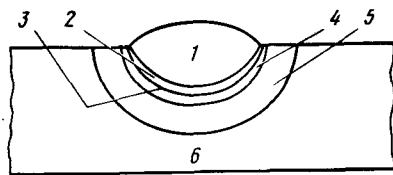


Рис.18.2. Рекомендуемая терминология и определения для характерных зон сварного шва: 1 — зона смешения; 2 — зона раздельного плавления; 3 — поверхность сваривания; 4 — зона частичного оплавления; 5 — подлинная зона термического влияния; 6 — зона нетронутого основного металла [15]

1. *Область смешения.* Компактная область наплавленного металла, в пределах которой благодаря перемешиванию химический состав изменен за счет разбавления оплавленным материалом от окружающего основного металла.
2. *Зона раздельного плавления.* Внешний ограниченный слой наплавленного металла; состоит из основного металла, оплавленного и затвердевшего в процессе сварки без механического смешения присадочным металлом.
3. *Поверхность сваривания.* Это поверхность, которая ограничивает область полного расплавления, возникающую при сварке. Ее расположение отчетливо видно при выявлении структуры, формирующейся в процессе кристаллизации.
4. *Зона частичного оплавления.* Это часть основного металла, расположенная сразу же за поверхностью сваривания. В пределах этой зоны доля расплавленного металла колеблется от 0 до 100 %.
5. *Подлинная зона термического влияния.* Это часть основного металла, в пределах которой все микроструктурные изменения, вызванные сваркой, происходят в твердом состоянии.

18.6. Кратковременный термический цикл

Металлургические исследования суперсплавов в большинстве случаев проводили в условиях медленно текущего термического цикла, т.е. почти равновесных. Однако при сварке имеет место быстро текущий термический цикл, поэтому металлургические изменения на протяжении этого цикла будут другими. Чтобы понять природу явлений, подобных растрескиванию, надо эти изменения знать.

Снижение температуры солидус

Рассмотрим сначала влияние быстрого застывания на характер кристаллизации расплава. Явление ликвации в процессе затвердевания сплавов хорошо известно: твердая фаза будет иметь химический состав, отличающийся от химического состава в объеме жидкой фазы, из которого эта твердая фаза образовалась. Если в равновесном состоянии коэффициент распределения меньше единицы, то содержание растворенного элемента в твердой фазе, возникшей при застывании, окажется ниже, чем в расплаве, а это ведет к обогащению расплава растворенным элементом. Такое обогащение может явиться причиной снижения температуры застывания расплава. В системах с эвтектикой обогащение расплава может идти до тех пор, пока его состав не станет полностью эвтектическим, так что дальнейшее снижение температуры застывания станет невозможным. Таким образом, расплав, застывающий при относительно высокой температуре в равновесных условиях, может сохраняться до гораздо более низких температур при быстром застывании в результате ликвации растворенного элемента.

При быстром нагреве может возникнуть другое явление — локальное оплавление. На рис.18.3,а представлена фазовая диаграмма для простого бинарного сплава АВ. На диаграмме показаны номинальный состав сплава С и равновесные структуры при различных температурах. При температуре 1 в сплаве присутствуют фазы α и β , при температуре 2 и 3 — только фаза α и при температуре 4 — фаза α и жидкость.

Фазосоставное сжижение

Предположим, что наш сплав быстро нагрет до начальной температуры 1.

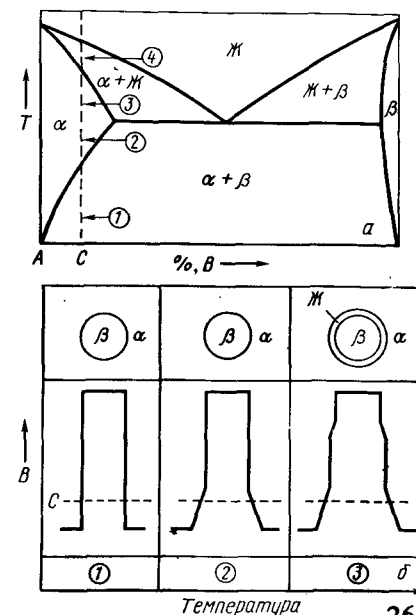


Рис.18.3. Диаграмма состояния сплава простой двойной системы (а) и структура и распределение компонента В в сплаве химического состава С при температурах, отмеченных на рис.18.3,а в случае быстрого нагрева от температуры 1

Рис. 18.3,б показывает, что при этой температуре имеется двухфазная структура $\alpha + \beta$ и соответствующее распределение растворенного элемента В. При температуре 2 равновесное состояние предполагает присутствие только фазы α . Однако поскольку сплав нагревается быстро, объемное равновесие не достигнуто. На поверхности раздела фаз α и β действует локальное равновесие, и идет растворение частиц β . Для этого случая также показано распределение растворенного элемента. Если температура 3 достигнута раньше, чем прошло полное растворение частиц β , произойдет образование жидкой фазы. Фазовая диаграмма свидетельствует, что в структуре $\alpha + \beta$ жидкая фаза должна присутствовать при температуре 3. Следовательно, если благодаря быстрому нагреву сохраняется двухфазная структура и преобладает локальное равновесие, на поверхности раздела между двумя твердыми фазами должна существовать жидкая фаза. Это явление, выражающееся в локальном оплавлении из-за неравновесного распределения фаз в процессе быстрого нагрева, называют "фазосоставным сжижением"¹ [16].

18.7. Измерение трещиностойкости²

Есть много методов, которые используют, чтобы измерить склонность к растрескиванию у сплавов различного типа или у различных плавок одного и того же сплава. Эти методы можно подразделить на пять основных типов: производственная (натурная) сварка, макетирование, испытания на растрескивание при стеснении сварного шва, испытания сварных швов переменной деформацией и испытания без сварки.

Натурная сварка

Если свариваемые детали относительно недороги, наиболее приемлемым видом испытания является натурная сварка. Если швы трещат, деталь отбраковывают. Такой подход неприем-

лем, если имеют дело с деталями, претерпевающими до испытаний дорогостоящую механическую обработку или доводку.

Макетирование

Во многих случаях имеющие решающее значение особенности дорогостоящей детали можно воспроизвести с помощью менее дорогого макета. При этом, если макет изготовлен из материала той же плавки, что и основная продукция, его можно использовать для разработки параметров сварки, а также для оценки склонности к растрескиванию. Испытание макетов — это наиболее результативный и содержательный способ прогнозировать поведение реальных деталей, однако такие испытания все же довольно дороги.

Испытание на растрескивание методом стесненного шва

В распоряжении имеется очень много разнообразных способов испытания на растрескивание с применением метода стесненного шва, они были обобщены в литературе [17]. В обобщенном виде эти испытания представляют собой способ жесткого стеснения, которое приводит к возникновению напряжений, как только сварка произведена. В качестве измеряемого параметра чаще всего фигурирует оценка "трещина" или "трещины нет". Если стесненность в избранном способе испытаний превышает ту, что возникнет при реальной службе продукции, этот выбранный способ может быть использован для решения судьбы нового материала по принципу "пойдет" или "не пойдет". Для такого рода оценок способ очень удобен, однако дает очень мало количественной информации о механизме растрескивания.

Метод переменной деформации шва

Существует ряд испытаний, при которых деформация, развивающаяся в процессе сварки, может быть по желанию исследователя изменена и увеличена в определенных количествах. Наиболее примечательный из предложенных способов такого испытания называется Vareststraint test [14]. В кратком изложении этот способ использует закрепленный консольно пластинчатый образец. Сварной шов выполняют вдоль пластины, а когда дуга доходит до заранее определенной точки, пластину изгибают, прижимая ее к верхней поверхности сменного шаблона определенной кривизны. Чтобы достигнуть

¹ В оригинале применен термин "*constitutional liquation*". Переводчику не известен русскоязычный аналог этого термина. Поэтому условно им введен термин "фазосоставное сжижение", учитывающий физико-химическую природу явления. *Прим. перев.*

² В оригинале буквально — чувствительность к растрескиванию (*cracking sensitivity*), а по смыслу — склонность к образованию и росту сварочных трещин. *Прим. перев.*

разной степени усиления деформации, используют шаблоны различного радиуса. При таком способе испытаний можно определить усиленную деформацию, необходимую для порождения трещины, а также склонность к распространению трещины при увеличении деформации.

Бессварочный метод

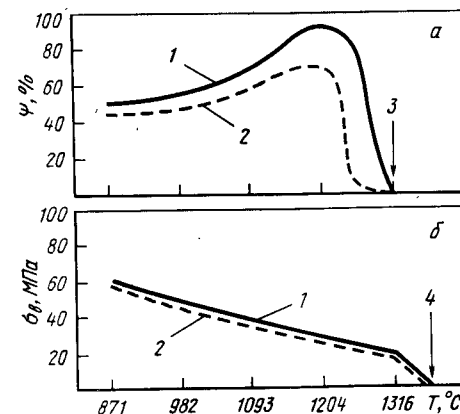
С точки зрения производителя проводить прогнозные испытания на склонность к сварочным трещинам или на свариваемость без создания сварного шва может показаться шагом претенциозным. Действительно, трудно принимать решение типа "пойдет/не пойдет" доброкачественная сварка, базирясь только на механических свойствах или металлургических характеристиках. Применительно к производственному прогнозированию это решение гораздо легче принять, испытав макеты или воспользовавшись методом стесненного шва. Однако чтобы понять природу механизмов растрескивания при сварке, требуются методы более глубокие, разносторонние и информативные. В этом смысле наиболее полезен и лучше других освоен метод испытаний [18], носящий название *Gleeble*. Он состоит в том, что испытуемые образцы нагревают в режиме, воспроизводящем сварочные термоциклы, и подвергают испытанию на растяжение в различные моменты термоцикла. Величины прочности и пластичности используют, чтобы понять и/или прогнозировать поведение материала в условиях сварки.

18.8. Испытания на горячую пластичность

Существует множество экспериментальных средств, чтобы исследовать металлургические изменения, совершающиеся в процессе сварки. Сегодня одним из наиболее эффективных средств такого рода являются испытания по методу *Gleeble*. Используемое при этом оборудование обеспечивает регулировку температурно-временных условий эксперимента; это позволяет воспроизвести циклы нагрева и охлаждения в том режиме, который характерен для областей металла, примыкающих к сварному шву в условиях дуговой электросварки. Образец диаметром 6,35 мм устанавливают в захваты высокоскоростной разрывной машины. В избранные моменты смоделированного сварочного термоцикла проводят испытание на

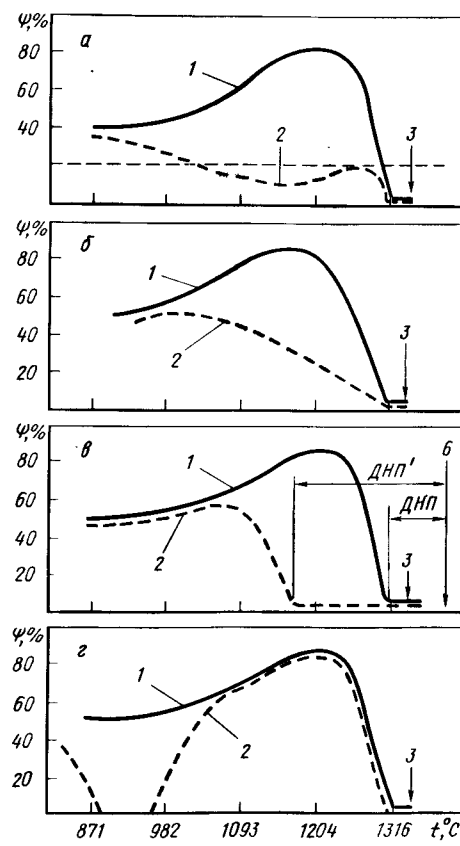
растяжение и измеряют величины прочности и пластичности, определяя таким образом их зависимость от температуры испытания. Типичные примеры кривых горячей пластичности, полученные в условиях нагрева и охлаждения, представлены на рис. 18.4. Температуру, при которой в условиях нагрева пластичность падает до нуля, называют температурой нулевой пластичности. Аналогичным образом температуру, при которой в условиях нагрева снижается до нуля прочность, называют температурой нулевой прочности.

Рис. 18.4. Сплав Inconel 600. Типичные кривые зависимости пластичности (а) и прочности (б) от температуры [19]: 1 — при нагреве; 2 — при охлаждении; 3 — температура нулевой пластичности; 4 — температура нулевой прочности



Когда испытания по методу *Gleeble* только начинались, проводили много опытов, в которых выполняли и нагрев, и охлаждение. Конечно, при нагреве полезную информацию извлекали, однако самый большой спад пластичности и прочности происходил в условиях охлаждения от максимальной температуры, близкой к температуре плавления. Чтобы эти явления не пропустить, испытания теперь проводят, как правило, в режиме охлаждения. Этот подход, по-видимому, и полнее соответствует механизму растрескивания при сварке. Представляется, что трещины в подлинной зоне термического влияния возникают в процессе охлаждения, а в зоне смешения растрескивание тем более должно совершаться в процессе охлаждения, ибо в противном случае они были бы залечены при расплавлении металла в этой области.

При трактовке кривых горячей пластичности различные исследователи пользовались различными критериями. Коротко рассмотрим некоторые из них: условную минимальную пластичность, скорость возврата пластичности, скорость возврата предела прочности, диапазон нулевой пластичности, полный провал пластичности в интервале промежуточных температур. Пример условной минимальной пластичности приведен на рис. 18.5, а. В данном случае полагали, что сплав будет склонен к сварочному растрескиванию, если пластичность (поперечное сужение) при охлаждении от максимальной температуры окажется меньше 20 %. Однако если эта пластичность превысит 20 %, сплав будет стоек против сварочного растрескивания. 20 % — условный, произвольный выбор, он мог бы быть и другим, например 10 или 30 %.



Другой критерий для отделения сплавов, склонных к растрескиванию, от сплавов, не склонных к растрескиванию, — это скорость возврата пластичности (рис. 18.5, б). В этом случае стойкими к растрескиванию считают сплавы, у которых возврат пластичности происходит

Рис. 18.5. Критерии чувствительности суперсплавов к трещине: а — минимальная условная пластичность [20]; б — скорость возврата пластичности [21]; в — диапазон нулевой пластичности (ДНП) [22]; г — пластичность в диапазоне средних температур [22, 23]; 1 — материал трещиностойкий; 2 — материал склонен к растрескиванию; 3 — пиковая температура

быстро. Напротив, если возврат пластичности идет медленно, сплав будет склонен к растрескиванию. Рассмотрим случай, когда два сплава проявляют одинаковую скорость возврата пластичности, но различаются по скорости возврата предела прочности. В этом случае сплав с медленным возвратом предела прочности классифицируют как *склонный к растрескиванию*, тогда как сплав с высокой скоростью возврата — как *трещиностойкий*.

Еще один критерий, позволяющий отличить сплавы, склонные к растрескиванию, от стойких к нему, — диапазон нулевой пластичности (рис. 18.5, в). Когда идет охлаждение от максимальной температуры, близкой к температуре плавления, то в некотором интервале температур пластичность остается нулевой, и лишь затем начинает восстанавливаться. Температурную протяженность интервала нулевой пластичности, начинающегося от самого плавления, так и называют: интервал нулевой пластичности¹. У сплавов, склонных к растрескиванию, этот диапазон широкий, а у трещиностойких — узкий. И еще один критерий склонности к растрескиванию — провал пластичности в диапазоне промежуточных температур (рис. 18.5, г). Если в этом диапазоне пластичность падает до нуля, сплав считают склонным к растрескиванию, если же пластичность остается высокой, сплав считают трещиностойким.

Параметры испытания

На результаты оценки горячей пластичности и, следовательно, склонности к образованию сварочных трещин могут оказывать значительное влияние параметры испытания. Особенно влияют максимальная температура, скорость охлаждения и скорость деформации. Пример влияния максимальной температуры дан на рис. 18.6 в виде трехмерной диаграммы поведения материала в зоне термического влияния сварного шва у сплава Hastelloy X. Для наглядности размер этой зоны был во много раз увеличен в сравнении с размерами сварочной ванны. Различные области в зоне термического влияния сначала нагревались, а затем охлаждались по мере того,

¹ В англоязычной аббревиатуре — ZDR — zero-ductility range. Прим. перев.

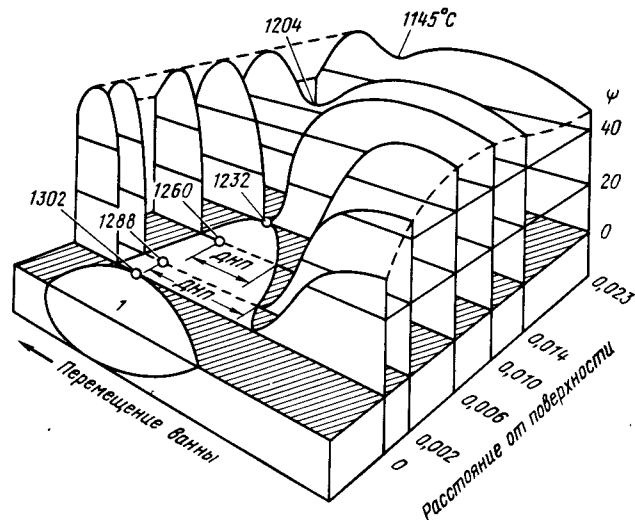


Рис.18.6. Зависимость результирующей пластичности от пиковой температуры. Пространственная диаграмма [24].
1 — сварочная ванна

как перемещалась сварочная ванна. Максимальная температура зависит от того, насколько место ее измерения удалено от поверхности сваривания, и уменьшается с ростом удаления. На удалении в 0,36 мм максимальная температура составит 1200 °С, при этом потеря пластичности не наступает ни на стадии нагрева, ни на стадии охлаждения. На удалении 0,25 мм от поверхности сваривания максимальная температура достигнет 1230 °С. При этой температуре пластичность падает до нуля, но по охлаждении немедленно восстанавливается. На удалении 0,15 мм от поверхности сваривания максимальная температура составит 1260 °С. Однако пластичность падает до нуля уже после нагрева до 1230 °С, но не восстанавливается до тех пор, пока не произойдет охлаждение до температур значительно ниже 1260 °С. С еще большим приближением к поверхности сваривания и соответственно при достижении более высоких максимальных температур температурный интервал нулевой пластичности становится шире, а при суммировании в рамках трехмерной диаграммы образует плато нулевой пластичности, показанное на рисунке. Описанные выше температурные интервалы нулевой пластичности образуют следы на этом плато. Следовательно,

величина температурного интервала нулевой пластичности достаточно сильно зависит от максимальной температуры испытаний. Более широкий (протяженный) интервал нулевой пластичности получают при охлаждении от более высоких максимальных температур.

Структуры

В литературе [22] имеются сведения о зависимости пластичности от микроструктуры и ликвации в сплаве INCO 82. В основном структура у сплава в горячедеформированном состоянии характеризуется меньшим температурным интервалом нулевой пластичности, чем у образцов того же сплава, содержащих сварной шов. У образцов одной и той же плавки с переходом от "горячедеформированной" структуры к структуре, образующейся в результате сварки, интервал нулевой пластичности возрастал на 110–190 °С. На том же сплаве INCO 82 изучали влияние скорости сварки. Опробованы скорости 25, 126 и 254 мм/мин и показано, что ускорение процесса сварки приводит к измельчению зерна и сокращению протяженности интервала нулевой пластичности.

Критерий растрескивания

Выполнен обзорный анализ некоторых критериев, используемых при трактовке кривых горячей пластичности, и того влияния, которое оказывают параметры испытания и структура. Он свидетельствует о необходимости тщательного и точного следования процедуре и методике испытаний, коль скоро мы стремимся получить значимые результаты. Несовпадение результатов, сообщаемых различными исследователями, можно было легко объяснить различием в условиях испытаний.

Посмотрим теперь, что могло бы послужить значимым критерием, позволяющим прогнозировать склонность к растрескиванию в зоне термического влияния. Чтобы это сделать, надо сначала определить причины растрескивания. Растрескивание произойдет, когда навязанная степень деформации превысит деформационную способность материала; например, если материал способен выдержать деформацию 10 %, то деформация, превышающая этот уровень, вызовет растрескивание. Зная величину коэффициента термического расширения, модуль нормальной упругости и характеристики сварочного

термоцикла, можно рассчитать, что максимальная равномерная деформация в процессе сварки способна достигнуть 0,1 %. Если, однако, возможны явления концентрации деформации, например, в местах уменьшенного поперечного сечения или из-за существования тепловых градиентов и различий в пределе текучести, могут возникать и гораздо большие деформации, сосредоточенные в локальных участках. Однако эти явления концентрации деформаций возможны только в макрообластях, например, в уменьшенном поперечном сечении стержня, и не разовьются до существенного уровня в пределах микрообластей. Следовательно, применительно к зоне термического влияния сварного шва ожидать существенной концентрации деформаций не приходится, и полная величина деформации будет несколько ниже 1 %. Поскольку деформации так малы, растрескивание, по-видимому, будет происходить только, когда сплав находится в состоянии нулевой пластичности.

Рассмотрим теперь сварочную ванну, которая перемещается в плите толщиной 12,7 мм, и изотермы вокруг движущейся ванны, как это показано на рис.18.7. По этим изотермам видно, как понижается температура по мере удаления от сварочной ванны. Если провести касательную линию к каждой изотерме, так чтобы касательная была параллельна направ-

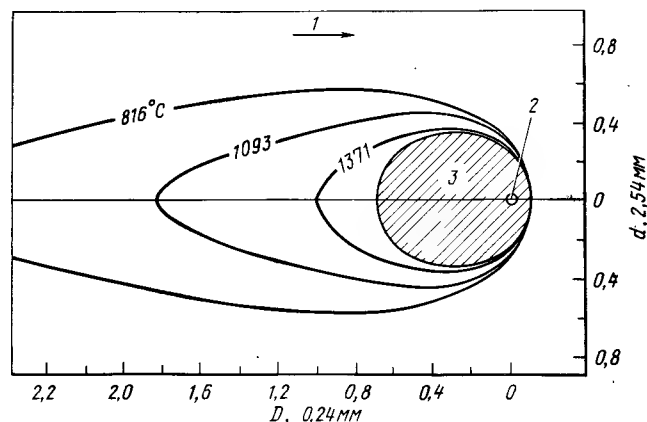


Рис.18.7. Изотермы вокруг перемещающейся сварочной ванны в стальной плите толщиной 12,7 мм (в координатах расстояние от центра дуги D — расстояние от средней линии ванны d). Сварка при напряжении 24В, токе 298 А, скорости перемещения ванны 76,2 мм/мин [4]:
1 — направление сварки; 2 — центр дуги; 3 — сварочная ванна

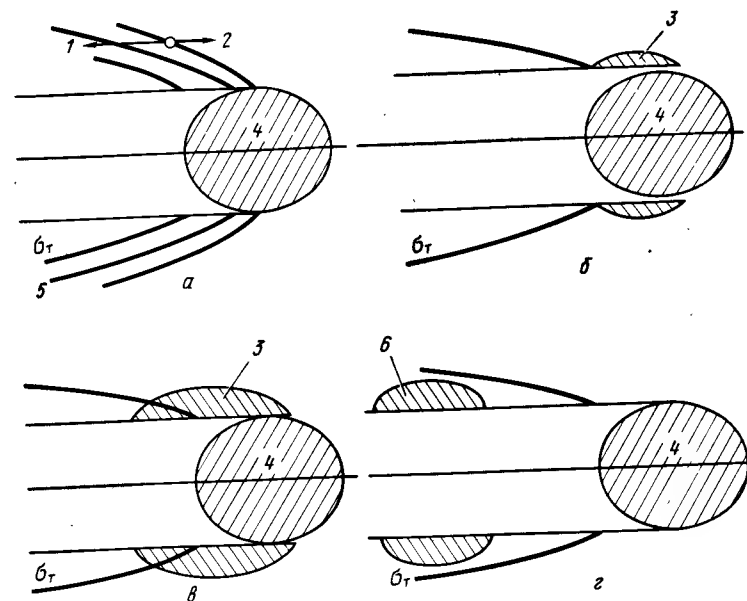


Рис.18.8. Линии нулевого напряжения и предела текучести в зоне термического влияния сварного шва (а); линия предела текучести и зона существования плато нулевой пластичности у трещиностойкого сплава (б), то же у сплава, чувствительного к трещинам (в); линия предела текучести и зона провала к нулевой пластичности при средних температурах (г):
1 — охлаждение; 2 — нагрев; 3 — плато нулевой пластичности; 4 — сварочная ванна; 5 — нулевое напряжение; 6 — провал к нулевой пластичности при средних температурах

лению сварки, то геометрическим местом точек касания будет граница между нагревом и охлаждением (рис.18.8,а). Область справа от этой границы (по направлению движения ванны) находится в состоянии нагрева, а слева от границы — в состоянии охлаждения. Нагреваемая область материала расширяется и испытывает сжимающие напряжения. Как только начинается охлаждение, напряжения постепенно снимаются, пока не достигнут нулевого уровня. Концепция границы нулевого напряжения также продемонстрирована. Справа от нее материал сжат, слева — растянут. По мере дальнейшего охлаждения (или удаления влево от линии нулевого напряжения) напряжение в конечном счете достигает предела текучести. Положение линии предела текучести трудно определить с достаточной точностью, поскольку с уменьшением температуры предел текучести повышается. Тем не менее,

линия предела текучести начерчена в ее приблизительном расположении.

В соприкосновении с каждой движущейся сварочной ванной находится плато нулевой пластичности. На рис.18.8,б это плато не пересекается с линией предела текучести. Когда достигнута эта линия, материал обладает пластичностью, и растрескивание не наступает. Напротив, на рис.18.8,в показано плато нулевой пластичности, которое пересекает линию предела текучести. Это значит, что при достижении предела текучести пластичность материала все еще равна нулю, и, следовательно, он растрескивается. На рис.18.8,г представлен случай, когда пластичность снижается до нуля в диапазоне промежуточных температур. Поскольку напряжения в зоне промежуточных температур высоки, при нулевой пластичности там следует ожидать очень обильного растрескивания.

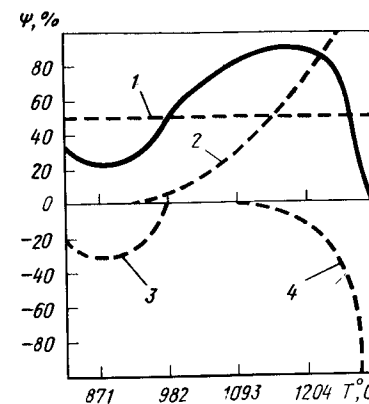
Этот схематический метод сопоставления линии предела текучести с плато нулевой пластичности полезен для понимания нескольких основополагающих закономерностей.

1. Небольшой температурный интервал нулевой пластичности может существовать, не вызывая растрескивания.
2. Изменение параметров сварки может вызывать смещение линии предела текучести и изменение формы плато нулевой пластичности. Следовательно, изменение параметров сварки может вызвать как устранение, так и усиление растрескивания.
3. Провал пластичности до нуля в зоне промежуточных температур очень вреден.

Трактовка

Типичная кривая горячей пластичности представлена на рис.18.9; совместно с ней отдельно показаны закономерности, которые дают свой вклад в формирование этой кривой. Несмотря на качественный характер своего представления, эти закономерности дают основу для прогнозирования и трактовки явлений нулевой пластичности. Построение кривой начинается с предположения, что сплав обладает какой-то условной пластичностью, которая в терминах поперечного сужения составляет 50 %, независимо от температуры. Увеличение пластичности при высоких температурах происходит благодаря рекристаллизации. С ростом температуры от нача-

Рис.18.9. Самостоятельные факторы, которые в совокупности определяют обычный характер температурной зависимости пластичности при охлаждении от пиковой температуры: 1 — условная собственная пластичность; 2 — рекристаллизация; 3 — образование выделений при старении; 4 — оплавление



ла рекристаллизации появляется возможность замены деформированного металла новыми, недеформированными (рекристаллизованными) зернами, металл получает возможность продолжать деформироваться без разрушения. Непрерывная рекристаллизация деформируемого металла в процессе испытания приведет к 100 %-ному поперечному сужению. Способность металла переходить в недеформированное состояние посредством рекристаллизации будет возрастать с ростом температуры (см. рис. 18.9). Ранее этот рекристаллизационный механизм пластифицирования в процессе испытаний на горячую пластичность уже был выдвинут рядом исследователей [26, 27].

На рис.18.9 представлены и два источника отрицательного вклада в пластичность — дисперсионное твердение (старение) и сжижение. Рассмотрим сперва дисперсионное твердение. При исследовании причин провала пластичности нержавеющей стали в зоне промежуточных температур [26] ответственность за потерю пластичности возложили на упрочнение, вызванное выделением карбидов металлов. Полутонноточасовой отжиг при 857°C перед испытаниями на горячую пластичность устранял провал пластичности в зоне промежуточных температур за счет "перестаривания" — огрубления этих выделений. При нагреве Ni-Cr-Fe сплавов [22] наблюдали аналогичный провал пластичности, его также объяснили дисперсионным твердением. Второй отрицательный вклад в пластичность относится к более высоким температурам; как постулат источником этого вклада считают сжижение металла по границам зерен при температурах на несколько сот гра-

дусов ниже температур объемного плавления [19, 22]. Базируясь на этой модели, постулируют, что сжижение начинается примерно при 1100 °С появлением небольших изолированных участков тонких пленок жидкости, которые занимают лишь небольшую долю в площади границ зерен. С ростом температуры увеличивается толщина пленок и их доля в площади границы зерен. Когда сжижение охватит определенную часть границы зерен, пластичность образца упадет до нуля из-за "эффекта надреза", порождаемого разбросанными в металле пленками жидкости. Тем не менее образец еще сохраняет некоторое сопротивление разрыву. Когда жидкая пленка распространится по всему объему границ зерен, а ее толщина превысит 2000 Å (200 нм), разрывная прочность также снизится до нуля.

18.9. Влияние малых примесей и добавок

Сплавы на никелевой или кобальтовой основе с твердорастворным упрочнением должны свариваться относительно легко. В них не происходят фазовые изменения или реакции старения, которые обычно порождают проблемы при сварке. Тем не менее из-за широкого интервала кристаллизации, обычного для этих сплавов, горячие трещины и рванина нередко делают их сварку проблематичной.

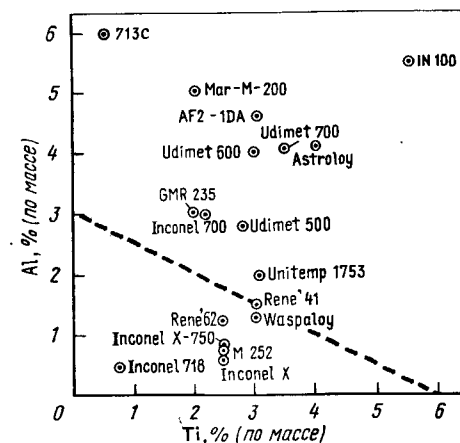
Малые количества элементов типа серы в сплавах на никелевой основе и бора в сплавах на кобальтовой основе известны как вредные примеси; если их содержание лишь слегка превышает установленный допустимый уровень, они катастрофически усиливают растрескивание в процессе сварки. В этих случаях чрезвычайно расширяется температурный интервал нулевой пластичности. Однако нередко у сплавов с повышенной склонностью к растрескиванию содержание всех этих "малых примесей" не выходит за пределы, установленные спецификацией. Чтобы углубить понимание этой проблемы, на сплаве Hastelloy X было проведено статистическое исследование [23] с применением многофакторного анализа. Цель заключалась в том, чтобы определить количественно влияние восьми малых примесей на склонность к растрескиванию в зоне термического влияния сварного шва. Эта склонность усиливалась при повышенном содержании бора, серы, фосфора и углерода. Вредное влияние кремния и магния было небольшим, а марганец и цирконий оказывали слабое благоприятное

воздействие. Однако те четыре элемента, которые оказывали наиболее сильное вредное влияние, по отдельности были не столь эффективны. На этом основании сделали вывод, что отдельно каждая малая примесь, содержание которой не выходит за установленные пределы, не вызывает существенного усиления склонности к растрескиванию в зоне термического влияния. Когда же номинальное содержание нескольких малых примесей становится высоким, их совокупное влияние приобретает аддитивный характер, и в зоне термического влияния может наступить значительное повышение склонности к растрескиванию. Представляется, следовательно, что для достоверного прогнозирования склонности к сварочному растрескиванию суперсплавов, необходима полная оценка их химического состава.

18.10. Сплавы, упрочняемые выделениями γ' -фазы

Современное состояние сварочной технологии суперсплавов на никелевой основе представлено данными рис.18.10. Сплавы с низким содержанием алюминия и титана, расположенные под штриховой линией, легко поддаются сварке. Но если совокупное содержание алюминия и титана увеличено, выполнение сварки становится более трудным. Границу свариваемости представляют сплавы, подобные René 41 и Waspaloy; они свариваются с относительно небольшими трудностями, но иногда растрескиваются в период послесварочной термической обработки. Литейные сплавы с высоким содержа-

Рис.18.10. Подразделение суперсплавов, упрочняемых выделениями γ' -фазы, на трудно свариваемые (вверх от штриховой линии) и легко свариваемые (вниз от штриховой линии) [28]. Трудно свариваемые характеризуются склонностью к образованию трещин при сварке и деформационном старении



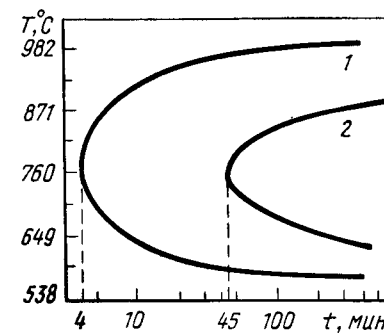
нием алюминия и титана (типа 713С и IN-100) обладают низкой пластичностью при всех температурах и обычно трещат в процессе сварки.

Обычно, если сплавы типа René 41 термически обработаны на твердый раствор, тщательно очищены и защищены специальными мерами от загрязнения кислородом, они свариваются без растрескивания. Но если вслед за сваркой подвергнуть сварные соединения упрочнению в режиме старения, сплавы интенсивно трещат. Чтобы это явление предотвратить, перед старением со сварных соединений снимают остаточные напряжения посредством повторного нагрева до температуры гомогенизации. После такой обработки соединения можно термически упрочнять без каких-либо затруднений. Однако в некоторых случаях сплавы трещат в процессе нагрева до температуры отжига. Такой вид растрескивания характерен для крупногабаритных медленно охлаждающихся деталей. Сплавы или отдельные плавки сплавов, которые при повторном нагреве до температуры отжига более, чем другие сплавы или плавки, склонны к растрескиванию, называли "склонными к растрескиванию в условиях деформационного старения".

Испытания сварных швов

Чтобы воспроизвести натурные условия, пользуясь малыми количествами материалов, проводили лабораторные испытания методом напряженного шва. В настоящее время существует более 25 различных типов подобных испытаний, однако и "General Electric" [29], и "Rocketdyne" [30] избрали испытание типа "круглая заплатка". В лаборатории "General Electric" использовали подход [31], в соответствии с которым устанавливают температурно-временную зависимость растрескивания напряженных швов. Проведя изотермический отжиг при температурах от 595 до 980 °С, построили С-образные кривые, указывающие условия возникновения трещин. Типичные С-образные кривые, иллюстрирующие различие между плавками, склонными и стойкими к растрескиванию в условиях деформационного старения, представлены на рис.18.11. "Нос" С-образной кривой для плавки, склонной к такому растрескиванию, приходится на 4 мин, тогда как для стойкой плавки этот период составляет 45 мин. Поскольку растрескивание происходило в интервале

Рис.18.11. Кривые изотермического отжига, демонстрирующие возникновение трещин у плавки сплава René 41, склонных (1) и стойких (2) к растрескиванию при деформационном старении [29]



585—980 °С, смещение "носа" С-образных кривых в сторону более длительного времени должно быть важным фактором в снижении склонности к растрескиванию в условиях деформационного старения. Ранжирование этих плавки по склонности к растрескиванию выполняли на базе натуральных производственных процессов; плавки, склонные к растрескиванию, проявляли интенсивное и обильное растрескивание, те же плавки, которые были охарактеризованы как стойкие к растрескиванию, не обнаруживали растрескивания в условиях деформационного старения.

Напряженность

Для создания условий деформационного старения, способного вызвать растрескивание, требуется весьма значительная напряженность шва. Она возникает при производстве натуральных изделий из сплава René 41 и является одним из основополагающих факторов, обуславливающих применение этого сплава. Иными словами, сплав René 41 избегают применять для изготовления крупногабаритных сварных соединений, отличающихся высокой напряженностью. При испытании напряженных сварных соединений было обнаружено, что в случае разрушения сварного шва растрескивание, присущее условиям деформационного старения, не возникает. Полагают, что помимо внешних напряжений, контролируемых геометрией свариваемого изделия, значительную роль в растрескивании, играющем вследствие деформационного старения, играют внутренние остаточные напряжения. На рис.18.12 в качественном представлении дано распределение напряжений вокруг длинного ненапряженного стыкового шва в тонколистовом изделии. Можно видеть, что ось растягивающих напряжений

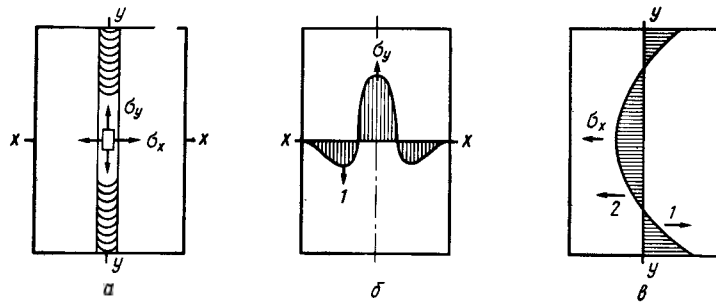


Рис.18.12. Типичное распределение остаточных напряжений в зоне стыкового сварного шва [32]:

a — стыковой шов; *b* — распределение компоненты σ_y вдоль оси *x*; *в* — распределение компоненты σ_x вдоль оси *y*; 1 — сжатие; 2 — растяжение

располагается параллельно и перпендикулярно направлению сварки в наплавленном металле и примыкающей к нему зоне термического влияния, а также что эти растягивающие напряжения уравновешены сжимающими. Когда мы имеем дело с напряженным швом, скомпенсированные сжимающие напряжения могут располагаться дальше от сварного шва, т.е. в нагружающих элементах конструкции. Величина остаточного растягивающего напряжения вдоль оси *y* может достигать предела текучести.

Степень деформации

При внимательном рассмотрении явления растрескивания в условиях деформационного старения становится ясно, что непосредственной причиной образования трещины не обязательно является напряжение, остаточное или внешнее (приложенное), наиболее важным фактором оказывается скорее степень деформации, возникающей под действием этих напряжений. Чтобы вычислить максимальную степень деформации, порождаемой остаточным сварочным напряжением, можно допустить, что это напряжение эквивалентно пределу текучести, а деталь жестко закреплена. Если предел текучести равен примерно 700 МПа, а модуль упругости — примерно $2,1 \times 10^5$ МПа, то полная релаксация напряжения может быть достигнута при деформации в 0,33 %. По данным, опубликованным Rocketdyne [30], в образцах, имитирующих зону термического влияния, при нагреве со скоростью 14–17 °С/мин до 870 °С напряжение срелаксировало бы только до 350 МПа;

следовательно, максимальная степень деформации составила бы 0,16 %

Другим источником деформации в процессе старения сплава René 41 является объемное сжатие при старении. Количественные данные об этом сжатии очень ограничены, однако известно [28], что старение детали диаметром 1 м сопровождалось сжатием на 1–1,2 мм. Это значит, что при старении максимальная деформация за счет объемного сжатия составит 0,125 %.

Зона термического влияния

Существенную роль играют и те металлургические изменения, которые происходят в зоне термического влияния. Исследование имитированной зоны термического влияния [33] показало, что в зонах с температурой >1200 °С выделения M_6C переходят в раствор. При последующем старении карбиды выделялись уже в виде зернограничной фазы $M_{23}C_6$ и вызывали охрупчивание. Эти данные послужили основой для вывода, что в пределах зоны термического влияния склонность к растрескиванию в условиях деформационного старения проявляется только в участках, подвергаемых термическому воздействию при температурах >1200 °С.

Перестаривание

Согласно заявлению "General Electric" [29], перестаривание является единственным наиболее результативным способом снижения склонности сплава René 41 к растрескиванию в результате деформационного старения. Режим перестаривающей термической обработки был представлен как 0,5-ч выдержка при 1080 °С, охлаждение со скоростью 2–5 °С/мин до 980 °С и 4-ч выдержка при этой температуре, охлаждение со скоростью 2–5 °С/мин до 760 °С и 16-ч выдержка при этой температуре, охлаждение на воздухе до комнатной температуры. В результате такого перестаривания "нос" С-образной кривой смещался по временной шкале от примерно 4 мин в твердорастворном состоянии до более чем 500 мин в перестаренном состоянии; это фантастически большой сдвиг по времени, необходимом для возникновения трещин.

Представляется, что растрескивание в условиях деформационного старения вызвано снижением и потерей пластичности в процессе этого старения. В твердорастворном состоянии сплав René 41 обладает примерно при 815 °C удлинением около 1–4 %, после чего наступает разрушение. Следовательно, в нормальном твердорастворном состоянии этот материал не проявит растрескивания, вызываемого деформационным старением, ибо объемное сжатие в результате старения порождает деформацию около 0,125 %.

Когда создан сварной шов, в игру вступает несколько дополнительных факторов. Во-первых, в зоне термического влияния возникает остаточное напряжение; оно может сложиться с напряжением, порождаемым объемным сжатием, и ускорить процесс охрупчивающего старения. Во-вторых, усиление сварного шва может порождать явления надреза и вызывать дополнительное локальное пластическое деформирование в зоне термического влияния сварного шва. В-третьих, подвод тепла в период сварки вызывает изменение в типе и морфологии карбидных выделений в зоне термического влияния и может привести к растворению других выделений; это сопровождается охрупчиванием в зоне промежуточных температур из-за повторного выделения фаз в процессе старения.

Перестаривание вызвало (и должно было вызвать) ослабление растрескивания, связанного с деформационным старением, по нескольким причинам. Во-первых, перестаривание извлекает из твердого раствора алюминий, титан и углерод, снижая масштабы образования мелкодисперсных выделений в процессе послесварочной термической обработки. Во-вторых, удастся избежать объемного сжатия, поскольку материал уже состарен.

Краткое содержание главы

С появлением реактивного двигателя в 1940 г. началась эпоха развития суперсплавов, набравшего невиданную раньше скорость. Методы соединения деталей начали появляться значительно позднее и не воспринимались в качестве важного события этой эпохи до тех пор, пока множество проблем с растрескиванием сварных соединений (а также с несмачиваемостью при пайке) не сфокусировало внимание на необходимости разработок в этой области. Неплохое понимание механизмов, лежащих в основе этих проблем, уже достигнуто; одновременно созданы прогрессивные методики исследования этих механизмов. Если работы не прерывать, они позволят уточнить и сузить рекомендуемые пределы

содержания компонентов, требования к структуре сплавов или процессам их обработки; сделать это необходимо, чтобы устранить упомянутые проблемы и разработать новые свариваемые суперсплавы.

Преимуществом сварных (и паяных) соединений являются низкая стоимость, малая масса и высокая прочность. В обозримом будущем эти достоинства вкупе с другими постоянными улучшениями в технологии сделают сварку (и пайку) главными методами, позволяющими строить из суперсплавов детали турбин путем соединения нескольких конструктивных элементов.

Глава 19. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Норман С.Столофф и Честер Т.Симс
(Norman S.Stoloff and Chester T.Sims,
Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York)

При рассмотрении материалов, способных заменить суперсплавы в области высоких температур, в первую очередь обращают внимание на материалы двух классов:

1. Материалы с более высокими удельными (на единицу массы) характеристиками прочности и (или) лучшей, чем у суперсплавов, коррозионной стойкостью — для работы практически в том же самом, что и для суперсплавов, температурном интервале.

2. Материалы, которые при приемлемой прочности и коррозионной стойкости способны за счет более высокой температуры плавления работать при более высоких температурах, порядка 1095–2205 °C.

К материалам первого класса относятся композитные сплавы на основе никеля или кобальта и многие интерметаллические соединения, в основном алюминиды титана, никеля и кобальта; это могут быть также и керамики. Известно, что температура плавления интерметаллидов выше, чем алюминидов, однако данные, которые позволили бы оценить высокотемпературную работоспособность и тех, и других практически отсутствуют, а те, что имеются, носят предположительный характер.

Под материалами второго класса обычно подразумеваются о.ц.к. тугоплавкие металлы, главным образом вольфрам, молибден, титан и ниобий, а также конструкционные керамики в виде композитов керамика—металлическая матрица. В эту же категорию попадают углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ).

Основные характеристики различных альтернативных материалов типа рассмотренных в этой главе приведены в табл. 19.1. В первую очередь будут рассмотрены более легкоплавкие материалы первого класса, причем основное внимание будет сфокусировано на интерметаллидах, эвтектиках, получаемых методом направленной кристаллизации, и армированных проволоками суперсплавов. Во второй половине главы будут обсуждены тугоплавкие металлы, монокристаллические керамики и композиты (керамика—металлическая матрица и углерод—углерод).

Таблица 19.1. Характеристики альтернативных материалов

Системы	Пластичность при температуре окружающей среды	Высокотемпературная прочность	Объем базы данных	Сопротивление окислению коррозии	
Nb, Ta	Высокая	Низкая	Умеренный	Неплохое ^а	Неплохое ^а
Mo, W	Низкая	Высокая	Умеренный	Плохое	Плохое
Алюминиды	Низкая	Средняя	Низкий	Хорошее	Плохое
Полученные направленным затвердеванием эвтектики на основе Ni	Высокая	Высокая	Умеренный	Хорошее ^б	Хорошее ^б
Проволочно-армированные, FeCrAlY	Низкая	Высокая	Умеренный	Хорошее	Хорошее
SiC, Si ₃ N ₄	Низкая	Высокая	Умеренный	Высокое	Хорошее
C—C композиты	Низкая	Высокая	Низкий	Плохое	Плохое
Суперсплавы	Высокая	Высокая	Большой	Высокое ^б	Высокое ^б

^а Требуется покрытие. ^б Обычно с покрытием.

19.1. Интерметаллические соединения

Уже многие годы благоприятное влияние дальнего порядка на прочность, особенно при повышенных температурах, привлекает внимание исследователей в связи с возможностью применения интерметаллических соединений в качестве материалов для газовых турбин. В табл. 19.2 приведен список интерметаллидов, являющихся наиболее вероятными кандидатными материалами, способными заменить суперсплавы при существующем уровне рабочих температур. Имеется большое количество и других интерметаллидов с более высокими температурами плавления, однако данных об их механических или физических свойствах либо нет, либо они недостаточны. Особое внимание привлекают алюминиды, имеющие вследствие защитного действия пленки Al_2O_3 высокое сопротивление окислению. Более того, некоторые алюминиды, такие как CoAl и NiAl, уже применяются в качестве покрытий, а γ' -фаза (Ni_3Al) является главной структурной составляющей

Таблица 19.2. Свойства интерметаллических соединений

Сплав	Структура	Модуль Юнга, 10^3 МПа	Температура плавления, °C	Плотность, г/см ³
TiAl	L1 ₀	170	1460	3,91 ^а
Ti ₃ Al	DO ₁₉	140	1600	4,2 ^б
NiAl	B ₂	285	1640	5,86 ^а
Ni ₃ Al	L1 ₂	173	1390	7,50 ^а
FeAl	B ₂	252	1250—1400	5,56 ^а
Fe ₃ Al	DO ₃	136	1540	6,72 ^а
CoAl	B ₂	285	1648	6,14 ^а
Zr ₃ Al	L1 ₂	131	1400	5,76 ^а
Fe ₃ Si	DO ₃	263	1270	7,25 ^а
MM-246	г.ц.к.	200	1316	8,44 ^а

^а Рассчитана по значениям параметра решетки. ^б Оценка.

(до 70 % по объему) наиболее совершенных суперсплавов на основе никеля. Большое внимание привлекают алюминиды титана TiAl и Ti₃Al, позволяющие за счет своей низкой плотности добиваться значительного снижения массы деталей.

Были установлены, однако, и два недостатка, серьезно ограничивающих применение алюминидов: это недопустимо низкая пластичность при температуре окружающей среды и недостаточное сопротивление ползучести при высоких температурах. По первой причине вновь проявился интерес к монолитным Ni₃Al и другим алюминидам по причине резкого повышения пластичности высоконикелевого соединения Ni₃Al при добавлении в него небольшого количества бора (см. рис. 19.1) [1]. Бор сегрегирует по границам зерен и упрочняет их, но этот механизм эффективен лишь до тех пор, пока содержание алюминия сохраняется ниже точно 25 % (ат.), а размер зерен достаточно мал. Следует отметить, что в фольгах, полученных методом быстрого затвердевания, сохраняется некоторая пластичность материала и с 25 % (ат.) алюминия [2]. В то же время недостаточное сопротивление высокотемпературной ползучести вызывает беспокойство и, кроме того, один бор не способен обеспечить достаточную пластичность в окислительных средах при повышенных температурах [3]. Ниже описаны результаты последних работ, посвященных решению этих проблем.

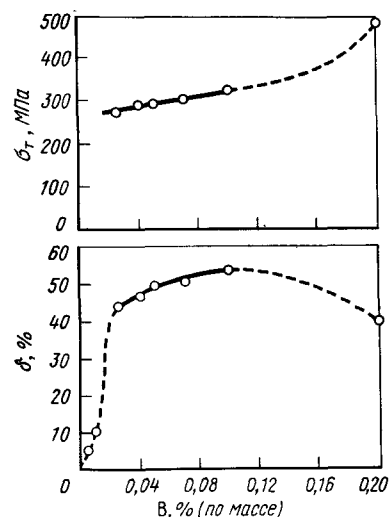
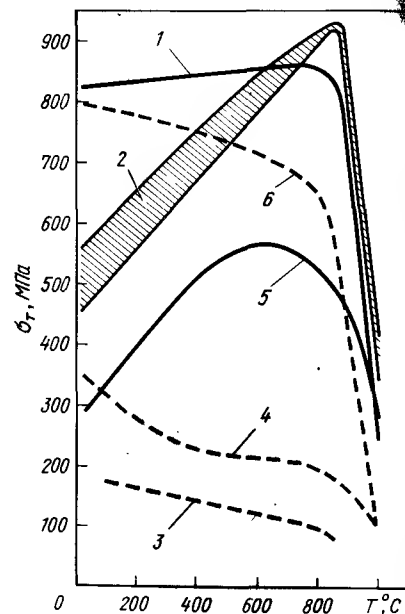


Рис.19.1. Соединение Ni_3Al , легированное бором. Зависимость предела текучести σ_T и удлинения δ от содержания В [1]

Рис.19.2. Предел текучести σ_T улучшенных сплавов на основе Ni_3Al или $(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{V}$, отличающихся наличием дальнего порядка (ДП), в сравнении с пределом текучести обычных сплавов [4, 5]: 1 — улучшенные сплавы с дальним порядком; 2 — улучшенные алюминиды; 3 — нержавеющая сталь SS316; 4 — Hastelloy; 5 — $\text{Ni}_3\text{Al}+0,2\text{B}$; 6 — Waspaloy



Прочность

Прочность алюминидов никеля, кобальта и железа при комнатной температуре обычно не слишком велика. Однако одной из самых замечательных особенностей пластической деформации большинства упорядоченных сплавов, особенно со структурой типа L1_2 , является резкое повышение напряжения течения с ростом температуры. И в моно-, и в поликристаллах наблюдается пик напряжения течения, положение которого на температурной шкале для Ni_3Al зависит от ориентации кристалла и состава сплава. Легирование цирконием и гафнием особенно эффективно для повышения высокотемпературной прочности Ni_3Al ; предел текучести при 850°C таких сплавов

вов выше, чем промышленных суперсплавов (рис.19.2) [4], особенно с учетом разной плотности этих материалов [5].

Рост напряжения течения с температурой также отмечен и в других сплавах с дальним порядком, имеющих отличную от L1_2 кристаллическую структуру [6]. Появление температурного пика прочности иногда связывается с переходом порядок—беспорядок (например, в FeCo) или с переходом от одной упорядоченной структуры к другой (например, в Fe_3Al); в других случаях такой прямой связи со структурными превращениями нет (например, Ni_3Al , CuZn и Ni_3Ge). Таким образом, маловероятно, чтобы все наблюдаемые в разных соединениях эффекты можно было объяснить одним механизмом.

Упорядоченные сплавы с дальним порядком обычно имеют более высокую скорость деформационного упрочнения по сравнению с разупорядоченными или частично упорядоченными сплавами того же состава. Для сплавов со структурой сверхрешетки L1_2 в результате упорядочения при температуре около 22°C скорость деформационного упрочнения может возрасти вдвое, в то время как в сплавах с другой кристаллической структурой приращение скорости упрочнения будет меньше. Высокая скорость деформационного упрочнения, связанная с наличием дальнего порядка, позволяет путем холодной деформации или термомеханической обработки получать очень высокую прочность таких материалов, что на примере сплавов $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{B}$ показано на рис.19.2 [4]. Износостойкость сплавов в результате быстрого деформационного упрочнения также должна улучшиться, что открывает возможности для замены кобальтовых сплавов, работающих в условиях трения и износа, на упорядоченные сплавы с дальним порядком.

Разрушение

Поликристаллические интерметаллические соединения при испытаниях на растяжение обычно проявляют себя как хрупкие материалы, хотя монокристаллы или поликристаллы при испытаниях на сжатие и обнаруживают значительную пластичность.

В системе железо—алюминий при повышении содержания алюминия до 25% (ат.) происходит резкая потеря пластичности [7]. Сплавы с 25–50% (ат.) алюминия при традицион-

ных методах приготовления слитка при комнатной температуре обычно являются совершенно хрупким материалом. Однако порошковые сплавы с 25–35 % (ат.) алюминия имеют пластичность при комнатной температуре 5–7 % [8], а их разрушение носит внутризеренный характер; тем не менее все алюминиды железа отличаются очень высокой чувствительностью к надрезу. Алюминиды титана Ti_3Al и $TiAl$ при низких температурах также являются хрупкими.

Поликристаллические алюминиды никеля $NiAl$ при температуре вблизи 400 °С испытывают вязко-хрупкий переход, точная температура которого зависит от содержания алюминия и размера зерен [9]. Разрушение обычно носит межзеренный характер, хотя отмечается появление и некоторого количества внутризеренных раскалывающих трещин. В то же время монокристаллы обладают достаточно высокой пластичностью при низких температурах. Сегрегация примесей по границам зерен вряд ли может рассматриваться в качестве основной причины хрупкости алюминидов.

Повышение пластичности микролегированием

Для повышения пластичности некоторых алюминидов ($FeAl$, Fe_3Al , $NiAl$ и Ni_3Al) применяются самые разные методы, такие как измельчение зерна при термомеханической обработке, микролегирование бором и различные технологические процессы быстрого затвердевания. Особенно многообещающим является легирование небольшим количеством бора [1, 2, 10], которое, как уже говорилось, обеспечивает высокую пластичность сверхстехиометрического Ni_3Al при комнатной температуре, что можно видеть на рис. 19.1 [1]. Бор преимущественно сегрегирует по границам зерен даже в материалах, полученных методом центробежного литья. Пластичность поликристаллов $Ni_3Al + B$ существенно снижается с повышением температуры и при проведении испытаний на воздухе имеет ярко выраженный минимум в области 600–800 °С [11]. Значительное влияние на пластичность при температурах <800 °С оказывает технология изготовления сплава. Менее резкий характер минимума пластичности при испытаниях в вакууме и в сплавах, содержащих хром, указывает на то, что определяющую роль в эффекте динамического охрупчивания играет кислород [3]. Таким образом, для литых сплавов $Ni_3Al + B$ не рекомендуется проводить операции обработки,

292

связанные с горячей деформацией; более предпочтительна холодная деформация с промежуточными отжигами. Бор также улучшает пластичность Ni_3Si , полученного центробежным литьем [12]. В то же время микролегирование Fe_3Al и $NiAl$ привело лишь к незначительному улучшению пластичности. В случае Fe-40 % (ат.) Al некоторое улучшение пластичности при легировании бором сопровождалось изменением характера разрушения от межзеренного к внутризеренному [13].

Возможность улучшения пластичности Ni_3Al путем микролегирования в сочетании с добавками марганца, гафния или железа обеспечивает прорыв в области разработки новых сплавов на основе этой системы. Усовершенствованные сплавы на основе твердого раствора с добавками гафния и железа имеют очень высокую прочность по сравнению с исходными промышленными сплавами (рис. 19.2), и при этом их плотность примерно на 10 % ниже [4]. Для сплавов, предназначенных для работы при низких температурах, возможно дальнейшее повышение характеристик за счет холодной деформации. Существуют также возможности для дисперсионного упрочнения Ni_3Al или его использования в качестве матрицы для механически скомпонованного композиционного материала.

Методы обработки

Существование немногочисленной, но постоянно расширяющейся группы упорядоченных сплавов, обладающих некоторым запасом пластичности ($Ni_3Al + B$, Co_3Ti , Fe_3Al и $(Fe,Ni)_3V$), вызывает все более пристальный интерес к технологии их приготовления. Массивные заготовки из алюминидов могут быть получены консолидацией традиционными методами порошковой металлургии, плазменным распылением с или без горячего изостатического прессования (ГИП), а также дуговой плавкой и литьем с последующей высокотемпературной экструзией или холодной прокаткой, чередующейся с рекристаллизационными отжигами. Было доказано, что гранульная технология¹ является полезным технологическим процессом, обеспечивающим измельчение зерна и уменьшение сегрегационных эффектов в процессе затвердевания сплава $Ni_3Al + B$. Все остальные традиционные способы литья с по-

¹ В оригинале — "drop casting". Прим. перев.

следующими операциями деформационной обработки следует признать неудовлетворительными, так как в результате всегда получается хрупкий материал. В то же время методом спиннингования расплава можно получать пластичный материал в виде ленты [2]. Добавки некоторых легирующих элементов оказывают благоприятное влияние на пластичность $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{B}$. Так, сплавы с малым содержанием железа [2 % (ат.)] склонны к сильному растрескиванию при холодной прокатке, тогда как сплавы с высоким содержанием железа [6–15 % (ат.)] легко прокатываются в лист [14]. Легирование гафнием, цирконием и марганцем, как и добавки 0,1–0,2 % углерода, также повышает пластичность Ni_3Al и его способность к холодной деформационной обработке; влияние марганца, вероятно, частично связано с удалением из границ зерен серы за счет образования сульфидов. В то же время высокая пластичность при низких температурах еще не гарантирует возможность успешного изготовления материала при повышенных температурах.

Для приготовления интерметаллических соединений с повышенной пластичностью применяются также технологические процессы порошковой металлургии с высокими скоростями затвердевания. В работе [15] приведены данные, обобщающие результаты использования процессов быстрого затвердевания.

Ползучесть

Сопротивление ползучести нелегированных интерметаллидов NiAl [16] и Ni_3Al [17] по сравнению с промышленными высокотемпературными сплавами невелико. В то же время легирование модифицированного бором Ni_3Al гафнием и цирконием обеспечивает такое же или даже более высокое сопротивление ползучести, как и у сплава Waspaloy [4]. Скорость ползучести на установившейся стадии описывается выражением

$$\dot{\epsilon} = A(\sigma/G)^n e^{-Q/RT}, \quad (19.1)$$

где A и n — экспериментальные константы, G — модуль сдвига, Q — энергия активации ползучести, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. Показатель степени n в уравнении (1) для интерметаллидов $\text{Ni}-\text{Al}$ равен трем. Усовершенствованные упорядоченные сплавы с

дальним порядком типа $(\text{FeNi})_3\text{V}$, в которых ванадий замещается алюминием, также характеризуются высоким сопротивлением ползучести, хотя и не таким высоким, как у $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{B}$. Все эти результаты, полученные уже на начальной стадии разработки сплавов обоих классов, указывают на перспективность этих сплавов и желательность дальнейшего интенсивного исследования этих систем.

Предварительные результаты также свидетельствуют о возможности значительного улучшения сопротивления ползучести алюминидов железа. Так, например, добавка 6 % (ат.) $(\text{Mo} + \text{Ti})$ в твердый раствор Fe_3Al вызывает увеличение на шесть порядков времени до разрушения при температурах около 700 °C [18]. Это связано со значительным повышением энергии активации ползучести за счет роста на 200 °C критической температуры упорядочения типа DO_3 (примерно от 550 до 750 °C). В литературе также отмечено повышение предела ползучести сплавов на основе FeAl [19]. В этой системе, однако, упрочнение связано с растворением примесей, в первую очередь Nb и Ta, приводящим к образованию вторых фаз типа тройных интерметаллидов, что и обеспечивает значительную прочность сплавов при 827 °C.

Усталость

Подавление поперечного скольжения или уменьшение числа возможных систем скольжения при дальнейшем упорядочении, происходящем в большинстве сплавов, приводит к снижению вероятности зарождения трещин в условиях циклического нагружения. Более того, в тех системах, для которых имеются данные по усталостным свойствам при комнатной температуре [6], отмечено, что упорядочение, наоборот, вызывает повышение долговечности в условиях высокоциклового (контролируемой напряжением) усталости, что невозможно объяснить различиями в значениях предела текучести. Долговечность легированных γ' -монокристаллов в условиях контролируемой напряжением усталости до 800 °C не зависит от температуры [20]. Для поликристаллов, однако, долговечность даже в случае проведения испытаний в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Торр резко снижается при температурах >500 °C [21]. Этот эффект особенно сильно проявляется в порошковых материалах, возможно из-за более высокого содержания в них кислорода по сравнению с литым и деформированным материалом.

Данные по распространению трещин в упорядоченных сплавах в литературе практически отсутствуют. Тем не менее недавно было показано, что сопротивление росту трещин в $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{B}+\text{Hf}$ и $(\text{FeNi})_3\text{V}$ сплаве LRO-60 гораздо выше, чем в обычных сплавах, особенно при небольшой амплитуде интенсивности напряжения при 25 °С (рис. 19.3) [21]. При испытаниях в аргоне при 600 °С сплав LRO-60 показывает прекрасное сопротивление росту усталостных трещин, в то время как сплав $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{B}$ быстро разрушается, по-видимому, по тем же самым причинам, с которыми связан минимум пластичности при испытаниях на растяжение. С другой стороны, сплавы Fe_3Al характеризуются худшим сопротивлением росту трещин при высоких ΔK , возможно, из-за очень высокой чувствительности этих сплавов к надрезу.

Имеются некоторые данные по малоцикловой усталости (МЦУ) упорядоченных сплавов. Общая закономерность заключается в увеличении сопротивления МЦУ с повышением пластичности при растяжении, так что, по-видимому, от большинства интерметаллидов не следует ожидать высокого сопротивления МЦУ при температурах ниже вязко-хрупкого перехода.

Стойкость к окислению

Прекрасное сопротивление алюминидов на основе никеля, кобальта и железа против окисления явилось причиной их широкого применения в качестве покрытий деталей и узлов газовых турбин. На поверхности таких соединений, как NiAl , хотя они и являются хрупкими, легко образуется пленка Al_2O_3 , имеющая хорошее сцепление с основой и обеспечивающая хорошую защиту материала подложки от окисления при температурах выше 1000 °С. В качестве нагревательных элементов уже многие десятилетия применяются сплавы Kanthal системы железо-алюминий.

Интерес к алюминидам и другим упорядоченным сплавам как к конструкционным материалам стимулировал исследования их поведения в окислительных и коррозионных условиях. Сплав $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{B}$, модифицированный гафнием, показывает хорошее сопротивление окислению при 1000 °С (см. рис. 19.4) [22]. И хотя легирование гафнием приводит к незначительному увеличению прибыли массы образцов, адгезия оксидной окалины улучшается. В железосодержащем сплаве наблюдается

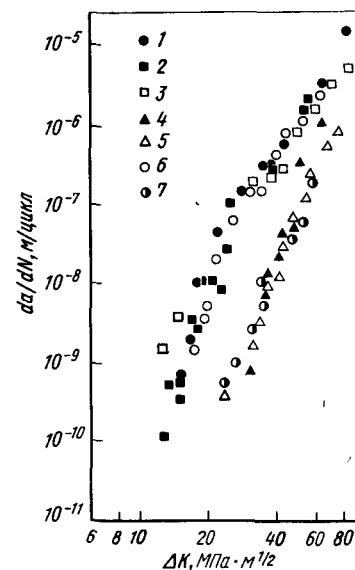


Рис. 19.3. Скорость роста усталостной трещины da/dN в зависимости от размаха интенсивности напряжений ΔK промышленных сплавов при комнатной температуре [21]:

1 — IN 617, $R=0,1$, 40 Гц; 2 — IN 800, $R=0,1$, 30 Гц; 3 — Hastelloy X, $R=0,1$, 30 Гц; 4 — LRO-60, $R=0,17$, 20 Гц; 5 — LRO-42, $R=0,17$, 20 Гц; 6 — Inconel X-750, $R=0,05$, 10 Гц; 7 — $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{B}+\text{Hf}$, $R=0,1$, 20 Гц

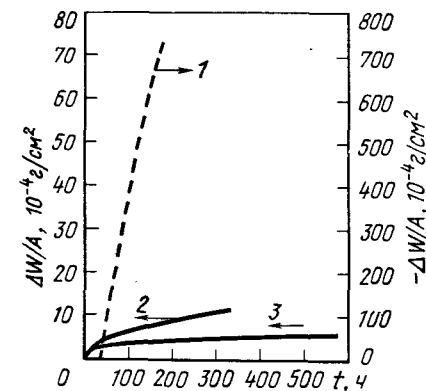


Рис. 19.4. Характеристики окисления (приращение $\Delta W/A$ и потеря массы $-\Delta W/A$) сплава IC-50 ($\text{Ni}_3\text{Al}+\text{B}+\text{Hf}$) в сравнении с другими сплавами [22]:

1 — нержавеющая сталь SS316; 2 — Hastelloy-X; 3 — IC 50

существенная потеря веса и сильное шелушение оксида. Стойкость к окислению при 1000 °С сплава Ni_3Al , модифицированного гафнием, выше, чем у сплава Hastelloy X и нержавеющей стали типа 316, что безусловно связано с формированием на алюминиде плотной пленки Al_2O_3 , имеющей хорошее сцепление с основой. Хром также улучшает стойкость к окислению, подавляя в то же время эффект высокотемпературного охрупчивания при выдержке на воздухе. Данные о стойкости в условиях горячей коррозии до сих пор не опубликованы, однако следует ожидать, что она, несмотря на достаточное содержание хрома, будет хуже, чем у суперсплавов.

Разработанные к настоящему времени сплавы на основе Ni_3Al , Ti_3Al и, возможно, Fe_3Al могут найти некоторое применение для изготовления отдельных узлов и дисков газовых турбин, работающих в области температур около 627–675 °С. При более высоких температурах прочность и сопротивление ползучести Ni_3Al быстро снижаются (см. рис. 19.2), а о потенциальных возможностях легирования для повышения рабочей температуры сплавов пока что мало что известно. Тем не менее разработка новых сплавов продвигается быстро и уже получено официальное разрешение Ок-Риджской Национальной Лаборатории на промышленное внедрение алюминидов никеля.

19.2. Композиционные материалы

Эвтектические композиты

Начиная с конца шестидесятых годов, значительные усилия были направлены на разработку эвтектических композиционных материалов (КМ) для деталей газовых турбин. Композиционные материалы, изготовленные методом направленного затвердевания¹, отличаются очень высокими прочностными характеристиками, включая сопротивление ползучести и усталости, и, по-видимому, по прочности и (или) температурной стойкости намного превосходят традиционные литые и полученные направленным затвердеванием сплавы, такие как MAR-M200. К недостаткам направленных (ориентированных) эвтектических композиционных материалов относятся их низкая сдвиговая прочность и прочность в поперечном направлении, однако основными факторами, препятствующими их практическому применению, являются все-таки низкие скорости затвердевания и высокая стоимость. Кроме того, уже существующие монокристаллические суперсплавы обладают настолько высокими характеристиками, что вполне способны конкурировать с эвтектиками, а рабочие лопатки турбин из монокристаллических суперсплавов уже внедрены в производство. Таким образом, существующие на данный момент эвтек-

тические композиционные материалы на основе никеля вряд ли могут рассматриваться как полноценная замена для монокристаллических никелевых сплавов. Однако на основе системы Fe–Mn–Cr–C уже разработано несколько высокопрочных сплавов, способных работать в особо тяжелых условиях, где такой недостаток, как высокая стоимость, уже не является критическим фактором. С учетом незначительного практического распространения эвтектических металлических систем здесь будет приведен лишь краткий обзор их свойств.

Изготовление. В процессе охлаждения эвтектического или почти эвтектического состава в "нормальной" эвтектической системе при ступенчатом температурном градиенте формируется волокнистая или пластинчатая (ламельная) структура, имеющая явно выраженную преимущественную направленность. Входящие в состав структуры α - и β -фазы могут быть сплавами, интерметаллическими соединениями или же неметаллами, например карбидами. Необходимым условием роста направленной структуры является поддержание отношения температурного градиента между жидкой и твердой фазами G к скорости затвердевания R на строго определенном критическом уровне. Слишком низкое отношение G/R приводит к образованию ненаправленной дендритной структуры или частично направленной (ячеистой) структуры. Для сохранения плоской границы раздела между твердой и жидкой фазами, что совершенно необходимо для формирования направленной структуры, важными условиями также являются наличие инертной атмосферы и высокая чистота исходных материалов.

Среди преимуществ такого метода получения композиционных материалов следует отметить его простоту и возможность управления прочностью материала за счет изменения его микроструктуры путем либо изменения R , либо последующей термообработки затвердевшего материала, в результате которой в его матрице появляются частицы упрочняющих выделений. В общем случае расстояние между волокнами или пластинками в матрице λ пропорционально $R^{-1/2}$.

Прочность. Сводка данных о химическом составе высокопрочных кобальтовых, никелевых и железных эвтектик приведена в таблице 19.3. Многие из этих сплавов после затвердевания подвергаются термообработке, приводящей к улучшению прочностных характеристик при растяжении, ползучести и усталостных испытаниях. В никелевых системах упрочнение

¹ В отечественной литературе чаще используют термин "направленная кристаллизация". *Прим. перев.*

Таблица 19.3. Состав высокотемпературных эвтектических сплавов

Сплав	Содержание, % (по массе)								
	Vf	Ni	Co	Cr	Al	Nb	Ta	C	Другие
Волокнистый									
Nitac	0,05	69	—	10	5	—	14,9	1,1	—
Nitac 13	—	63	3,3	4,4	5,4	—	8,1	0,54	3,1W; 6,2Re; 5,6V
Cotac 74	—	ост.	20	10	4	4,9	—	0,55	10 W
Cotac 741	—	ост.	10	10	5	4,7	—	0,5	10 W
Cotac 3 или 33a	0,10	10	56	20	—	—	13	1	—
Cotac 50B3W	0,10	9,5	59	15,7	—	—	12	0,77	3 W
γ'/γ -Mo (AG-15)	0,26	65,5	—	—	8,1	—	—	—	26,4 Mo
γ'/γ -Mo (AG-34)	0,26	62,5	—	—	6,3	—	—	—	31,2 Mo
Cotac 744	—	ост.	10	4	6	3,8	—	0,46	10 W; 2 M
Пластиначный									
γ'/γ - δ (6% Cr)	0,37	71,5	—	6	2,5	20	—	—	—
γ'/γ - δ (0% Cr)	0,3	76,5	—	—	2,5	21	—	—	—
γ - δ	0,26	66,7	—	—	—	23,3	—	—	—
Ni ₃ Ta-Ni ₃ Al	0,35	64,1	—	—	4,9	—	31	—	—
γ'/γ -Ni ₃ Ta	—	67,6	—	—	3,7	—	28,7	—	—
Ni-Ni ₃ Ta	—	63	—	—	—	—	37	—	—
γ' - δ	0,44	ост.	—	—	4,4	23,4	—	—	—
MM-246	—	ост.	10	9	5,5	—	1,5	0,15	2,5Mo; 10W; 1,5Ti; 0,015 B; 0,05 Zr

^a 1300 °C, 2 ч; 1000 °C, 24 ч, охлаждение на воздухе.

при термообработке достигается за счет наличия избыточно-го алюминия, приводящего к выпадению в матрице выделений γ' -фазы. Сплавы Ni-Al-Mo ($\gamma/\gamma' - \alpha$) особенно выделяются резким повышением прочности после растворяющего отжига (за счет смещения распределения выделений γ/γ' -фазы в область меньших размеров) и повторным упрочнением после старения, приводящего к выпадению избыточных упрочняющих фаз (например, пластинок Mo и частиц интерметаллидов Ni₃Mo) [23]. К сожалению, это повышение прочности сопровождается сильным падением пластичности.

Механические свойства эвтектик очень чувствительны к изменению расстояния между упрочняющими элементами λ ; при низких температурах уменьшение величины λ вызывает повышение прочности, тогда как при температурах, приближаю-

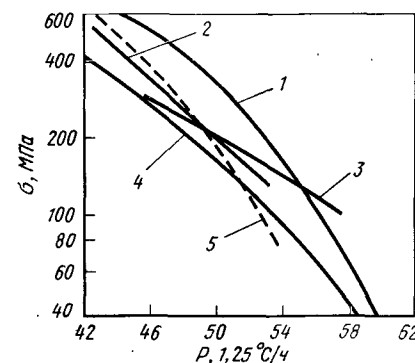
щихся к температуре плавления эвтектики, возможна деградация свойств материала при малых значениях λ . Это связано с проскальзыванием по межламелльным границам и (или) по границам зерен.

Механические свойства эвтектик с преимущественно ориентированной структурой при любом их составе в направлении, перпендикулярном оси выстраивания структуры, недостаточно высоки и в большинстве случаев еще более ухудшаются с ростом температуры. Это серьезно ограничивает возможности использования эвтектик в газовых турбинах, хотя в некоторых случаях, например для Nitac и $\gamma/\gamma' - \delta$ сплавов, добавками небольшого количества бора или углерода удается улучшить их прочность в поперечном направлении.

Ползучесть и длительная прочность. Эвтектики с преимущественно ориентированной структурой (например, $\gamma/\gamma' - \delta$ и Nitac-14B), как видно из рис.19.5, обладают прекрасными характеристиками ползучести и длительной прочности в продольном направлении [24]. Энергия активации ползучести эвтектик, как правило, выше, чем в обычных сплавах, что, вероятно, связано с более слабой диффузией в упорядоченных интерметаллических соединениях или карбидах тугоплавких металлов, которые чаще всего и служат армирующими эвтектику фазами.

Для снижения деформации ползучести изделий из эвтектических композиционных материалов помимо увеличения скорости затвердевания заготовок применяют операции последующей термообработки. Так, например, термообработка, стимулирующая выпадение мелкодисперсных выделений TaC между

Рис.19.5. Сравнение длительной прочности некоторых эвтектических сплавов (1 - Ni₃Al - Ni₃Nb, $\gamma' - \delta$; 2 - Ni-20Co-10Cr-3Al-TaC; 3 - Co-20Cr-10Ni-TaC; 4 - Co, Cr-(Cr,Co)₇C₃) и сплава DS MAR-M 200 (направленно-закристаллизованного) (5) по параметру Ларсона - Миллера, $P=T(20R+\lg \dot{\epsilon})$ [24]



волоками, приводит к значительному повышению длительной прочности кобальтовых, хромовых и Ni-TaC (Cotac) сплавов [25].

Усталость. Эвтектики, как правило, отличаются прекрасной усталостной прочностью при испытаниях в условиях циклического растяжения. Для сравнения, если никелевые суперсплавы при 22 °C обычно имеют значение отношения предела усталости к пределу прочности при растяжении равное 0,25–0,3, то для эвтектических сплавов Cotac это отношение возрастает до 0,62, а для эвтектики γ/γ' –8 (0 % Cr) – до 0,84. При повышенных температурах это отношение для сплавов Cotac и Nitac возрастает до еще более высоких значений.

Данные по усталости, контролируемой деформацией, остаются разрозненными. Полное исследование малоциклового усталости простого Nitac сплава (Ni, Cr-TaC) показало, что для него выполняется соотношение Коффина–Менсона между амплитудой пластической деформации $\Delta\epsilon_p$ и долговечностью N_f [26]:

$$N_f^{\beta} \Delta\epsilon_p = C. \quad (19.2)$$

Стойкость этого сплава в условиях малоциклового усталости выше, чем литого никелевого суперсплава René 80 при 871 °C. Более высокопрочный сплав Nitac-14B по своему сопротивлению малоциклового усталости превосходит многие суперсплавы, включая и монокристаллический сплав U-700 [27].

Термоусталость. Свойства усиленных карбидами эвтектик после термоциклирования могут меняться в широких пределах. Имеются данные о значительном повреждении сплавов Ni-NbC, (Ni,Cr)-NbC, (Co,Cr)-NbC и (Co,Cr)-TaC при термоциклировании путем электроразогрева при пропускании тока в интервале температур 400–1120 °C за две минуты [28]; в работе [25], наоборот, сообщается о незначительном влиянии термоциклирования от 23 до 1000 °C на сплавы Nitac и Cotac даже при одновременном механическом нагружении образцов. Высоколегированный сплав Nitac не обнаруживает никаких микроструктурных изменений после 3000 термоциклов от 400 до 1120 °C. Кобальтовые сплавы по своей природе менее стабильны в условиях термоциклирования, чем

никелевые, из-за протекания в них г.п.у. – г.ц.к. фазового превращения и очень сильного межплоскостного проскальзывания, характерного для г.п.у. структуры [29]. Два никелевых сплава, армированных волокнами NbC, Cotac 74 и Cotac 741, в которых никелевая матрица упрочнена выделениями γ' -фазы, а твердый раствор упрочнен вольфрамом, показывают гораздо более высокую стойкость в условиях термоциклирования, чем сплавы, армированные TaC [30].

Свойства в поперечном направлении и конструкция рабочих лопаток турбин. Свойства эвтектических сплавов вдоль оси, перпендикулярной направлению преимущественной ориентации структуры, такие как прочность на сдвиг, поперечная прочность и пластичность, могут стать главным фактором, ограничивающим сферу применения таких композитов. Сдвиговые механические характеристики играют важную роль при выборе конструкции хвостовика турбинных лопаток, тогда как прочность на поперечное растяжение и длительная прочность материала могут влиять на термоусталостную долговечность самих лопастей турбинных лопаток.

Суперсплавы, армированные проволоками

Значительные усилия были потрачены на разработку суперсплавов, армированных керамическими или металлическими нитями. Армирующий материал должен быть жестким, прочным и стабильным. Керамические волокна обладают всеми этими свойствами и, кроме того, прекрасным сопротивлением окислению и коррозии и низкой плотностью. К сожалению, суперсплавы, армированные керамическими волокнами, подвержены разбеданию непосредственно в местах прямого контакта с поверхностью волокон, а вследствие несоответствия коэффициентов термического расширения керамических волокон и металлической матрицы их прочность не соответствует ожидаемой. Применение тугоплавких металлических волокон, главным образом на вольфрамовой основе, привело к лучшим результатам из-за их способности компенсировать термонапряжения, вызываемые различием коэффициентов термического расширения, за счет пластической деформации. Суперсплавы, армированные волокнами из вольфрамовых сплавов, на практике показали значительно более высокое термоусталостное сопротивление при быстром термоциклировании до 1100 °C, чем обычные суперсплавы [31]. Характеристики

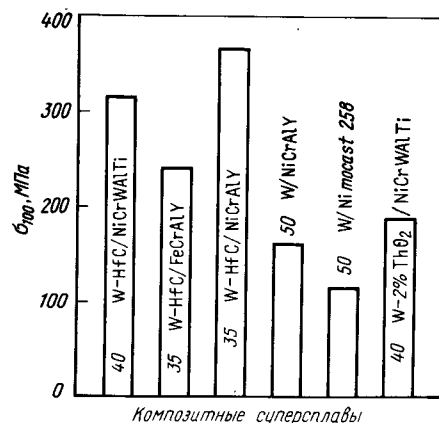


Рис. 19.6. Длительная прочность σ_{100} некоторых композитных суперсплавов (армированных волокнами W-HfC) при 1100 °С [32, 33]; числа — % (по объему)

длительной прочности ряда суперсплавов, армированных проволоками, приведены на рис. 19.6 [32, 33]. Проволоки W-HfC выделяются как наиболее эффективно упрочняющий никелевые сплавы материал. Среди других рассматриваемых в настоящее время комбинаций суперсплав — армирующее волокно следует отметить сплав MAR-M 200 с покрытыми HfN волокнами вольфрама и систему FeCrAlY с SiC волокнами.

19.3. Тугоплавкие металлы

Свойства тугоплавких металлов, обладающих структурой о.д.к. и относящихся к группам Va (Ta и Nb) и VIa (Mo и W), сведены в табл. 19.4 [34]. Принято считать, что эти элементы, обладающие температурой плавления >2200 °С, широко распространены и общедоступны. Температура их плавления выше, чем у железа, никеля, кобальта и их сплавов, а при температурах ниже точки плавления они не претерпевают никаких фазовых превращений. Тем не менее при разработке термостойких сплавов повышенной прочности, пригодных для работы в воздушной среде, пришлось столкнуться с целым рядом ярко выраженных пороков: неплотнупакованная структура о.д.к.¹ (исключающая высокое сопротивление ползучести, несмотря на высокую температуру плавления этих металлов), отсутствие низкотемпературной пластичности у металлов группы VIa, решительное отсутствие противо-

Таблица 19.4. Сравнение свойств некоторых тугоплавких металлов и их сплавов

Свойства	Группа V		Группа VI		
	Nb	Ta	Mo	W	MM-256*
Чистые металлы					
Температура плавления, °С	2468	2996	2610	3410	1315
Плотность (25 °С), г/см³	8,6	16,6	10,2	19,3	8,44
Коэффициент термического расширения (600 °С), 10 ⁻⁶ /°С	8,3	6,7	5,8	4,6	8,2
Теплопроводность (600 °С), кал/см²·с, °С·см	0,15	0,16	0,28	0,30	140
Удельная теплоемкость, кал/г·°С	0,065	0,036	0,061	0,032	0,095
Модуль нормальной упругости, ГПа	97	185	325	400	205
Температура рекристаллизации (приблизительно), °С	1150	1350	1200	1500	Точка плавления
Сплавы					
Механические свойства (0–1000 °С)	Низкий	Низкий	Очень высокий	Очень высокий	Очень низкий
σ_B /предел ползучести	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Очень высокая
Усталостная прочность	<0	<0	≥0	≥0	Точка плавления
Температура вязко-хрупкого перехода (при изгибе), °С					
Химические свойства	Хорошая	Хорошая	Очень хорошая	Очень хорошая	Хорошая
Совместимость (смешиваемость) с жидким металлом	Приемлемая	Приемлемая	Плохая	Плохая	Превосходная
Взаимодействие между газом и металлом	Хорошая	Хорошая	Затруднена	Плохая	Хорошая
Технологичность	Хорошая	Хорошая	Затруднена	Очень плохая	Приемлемая
Формуемость	Хорошая	Хорошая	Затруднена	Очень плохая	Приемлемая
Свариваемость	Хорошая	Хорошая	Затруднена	Очень плохая	Приемлемая

* Свойства указаны вплоть до температуры плавления.

окислительной стойкости у всех перечисленных тугоплавких металлов и их значительно более высокая плотность (за исключением ниобия) по сравнению с плотностью суперсплавов.

В период 1950–1960-х гг. были предприняты очень большие усилия с целью преодолеть эти трудности и создать новый класс "суперсплавов", однако с достаточно скромными результатами. Главной неразрешенной проблемой оставалось обеспечение поверхностной стойкости и решение проблемы поверхностного загрязнения материалов. Несколько выделялись в этом отношении сплавы на основе ниобия с покрытиями

¹ В оригинале — "open BCC structure". Прим. перев.
304

ми на основе системы Si-Ti-Al, они образуют сплошную оксидную пленку и поэтому сулили возможность обеспечения устойчивой поверхности. (В гл. 20 описано одно из применений Nb сплавов в конструкции планера летательных аппаратов).

Таким образом, в основном внимание, которое привлекают к себе эти сплавы (за исключением ниобиевых), не сосредоточивали на их использовании в воздушно-реактивных устройствах. Основная область применения — элементы конструкций высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов и термоядерных реакторов в космических аппаратах с ядерными источниками энергии, в электрических термодарных и других устройствах; в указанных отраслях производства хорошо известна ведущая роль вольфрама как материала для нитей накаливания ламп и тантала как материала для конденсаторов.

Однако за 20 лет, прошедших с "Кампании 60-х", специалисты по физическому металловедению многому научились. Процессы обработки металлов, особенно суперсплавов, претерпели поистине грандиозное развитие. Тем не менее в настоящее время возможности суперсплавов приближаются к пределу, по крайней мере, температурному. Следовательно, тугоплавкие металлы вновь рассматриваются в качестве кандидатных материалов для турбин или других воздушно-реактивных установок с надеждой, что новые достижения в области металлургических процессов и технологии обработки смогут придать таким материалам необходимые служебные качества.

Свойства и применение сплавов

Молибден. Молибден наиболее доступен и применяют его в широких масштабах. Основанием для такой популярности служит высокая температура плавления, высокая прочность и жесткость, хорошая теплопроводность и коррозионная стойкость в неокислительных средах. В табл. 19.5 приведены группы известных сплавов на основе тугоплавких металлов.

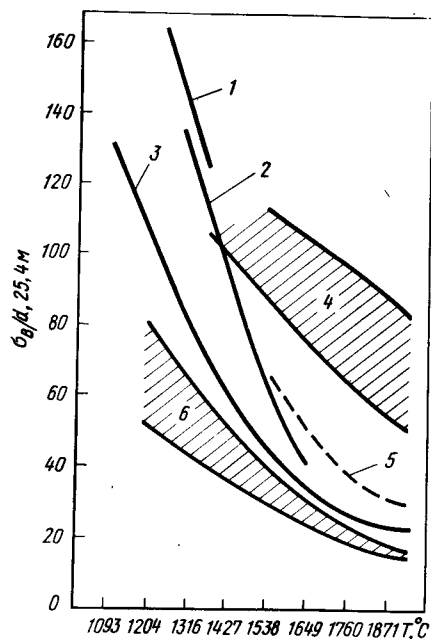
Характерный представитель молибденовых сплавов — сплав **TZM**. Он потребовался для изготовления литейных стержней и вставок при литье под давлением стали, алюминия, цинка и меди. Применяют его и как инструментальный материал для горячей обработки давлением. Штампы из сплава TZM применяют при изотермической штамповке (ковке) в процессе, из-

Таблица 19.5. Химический состав представительных сплавов на основе тугоплавких металлов

Марка сплава	Номинальное количество растворимых элементов, % (по массе)
Ниобиевые сплавы	
Cb-1Zr	1,0Zr—0,005C
Cb1	30W, 1Zr, 0,06C
B88	28W, 2Hf, 0,067C
FS85	28Ta, 10W, 1Zr, 0,004C
C129Y	10W, 10Hf, 0,2Y, 0,015C
C-103	10Hf, 1,0Ti, 0,7Zr, 0,15C
Танталовые сплавы	
T-111	8W, 2Hf
T-222	10W, 2,5Hf, 0,01C
ASTAR 811C	8W, 1,0Hf, 1,0Re, 0,025C
Вольфрамовые сплавы	
Thoriated W	2,0ThO ₂
W-Re	25Re
3D	3Re
Молибденовые сплавы	
TZC	1,2Ti, 0,25Zr, 0,15C
TZM	0,5Ti, 0,1Zr, 0,02C
Mo-Re	50Re
Mo-13Re	13Re

вестном под названием *Gatorizing*; процесс разработан фирмой "Пратт энд Уитней Эйркрафт" (Pratt and Whitney Aircraft) для штамповки крупных турбинных дисков. С недавних пор сплав стали применять для изготовления клапанов и заглушек горячих газовых систем. Лопатки из молибденового сплава применены в турбинах ядерных установок: применение оказалось удачным в натриевых парах и неудачным в высокотемпературном реакторе с газовым охлаждением; в последнем случае происходило охрупчивание лопаток в результате науглероживания.

Сплав TZM рассчитан на твердорастворное упрочнение небольшими количествами циркония, титана и углерода, дисперсное упрочнение выделениями сложных Mo-Ti-Zr карбидов и на деформационное упрочнение (наклеп). Предел прочности сплава TZM вплоть до 1400 °C значительно выше, чем у других промышленных сплавов на основе молибдена; по своей удельной прочности он очень неплохо выглядит среди других тугоплавких металлов (рис. 19.7) [35]. Сплав можно изготавливать методами вакуумной электродуговой плавки или порошковой металлургии.



Подобный рассмотренному выше молибденовый сплав TZC также обладает хорошей длительной прочностью при повышенных температурах. Чтобы избежать растрескивания, свойственного отливкам после вакуумной дуговой выплавки, прибегают к консолидированию изделий в рамках технологических

Рис.19.7. Сравнение температурной зависимости удельной прочности σ_b/d (d — плотность) некоторых сплавов тугоплавких элементов [35]:

1 — B-88; 2 — TZM; 3 — T-222 473; 4 — W-0,5-1Hf-0,5-1C; 5 — ASTAR-811C, T-111, Ta-10W; 6 — вероятный предел для сплавов Ta, пластичных при комнатной температуре

приемов порошковой металлургии. Другие сплавы на молибденовой основе, упрочняемые карбидами гафния ($\text{Mo}-0,2\text{Hf}-0,2\text{C}$) или ниобия, развивают еще более высокую длительную прочность (см. рис.19.8) [36], однако в продажу эти сплавы не поступают.

Молибденовые сплавы подвержены эксплуатационному охрупчиванию в результате вязко-хрупкого перехода, типичного для металлов с решеткой о.ц.к. Это явление можно полностью устранить добавкой до 50 % рения, однако из-за высокой стоимости и высокой плотности рения применимость таких сплавов ограничена. Разработанный недавно сплав Mo-

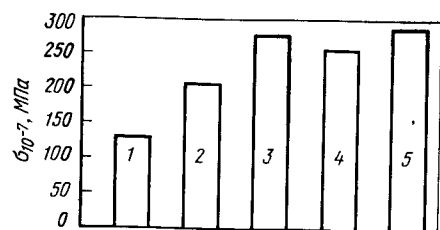


Рис.19.8. "Предел ползучести" (напряжение $\sigma_{10^{-7}}$ для установившейся скорости ползучести 10^{-7}с^{-1}) некоторых сплавов на основе Mo при 1315 °C [36]: 1 — TZM ($\text{Mo}-1,0\text{Ti}-0,09\text{Zr}-0,2\text{C}$); 2 — TZC ($\text{Mo}-2,8\text{Ti}-0,3\text{Zr}-0,7\text{C}$); 3 — Nb-TZM ($\text{Mo}-1,7\text{Nb}-1,2\text{Ti}-0,3\text{Zr}-0,5\text{C}$); 4 — Mo-NbC ($\text{Mo}-0,6\text{Hf}-0,5\text{C}$); 5 — Mo-RhC ($\text{Mo}-2\text{Re}-0,7\text{Hf}-0,5\text{C}$)

13 % Re способен сочетать хорошее сопротивление ползучести с повышенной низкотемпературной пластичностью.

Ухудшение свойств молибденовых сплавов может быть результатом загрязнения кислородом в процессе изготовления и рекристаллизационной обработки, а также присутствия строчечных включений карбидов по границам зерен, параллельным направлению вытяжки (обработки давлением) [37]. Хрупкость наступает при содержании кислорода всего в 0,0006 % (ат.). Однако в решетке сплава кислород может быть связан углеродом; пока соотношение углерода и кислорода превышает 2:1, это вредное влияние кислорода может быть заблокировано [37]. В сплаве TZM присутствуют титан и цирконий, они связывают углерод в карбиды MeC , усложняя ситуацию. Таким образом, к методам пластификации молибденовых сплавов, относятся легирование рением, устранение поверхностных загрязнений, регулировка содержания примесей и удаление карбидов с границ зерен [38].

Сплавы на молибденовой основе пробовали использовать в качестве материала для газотурбинных лопаток. Нашли, что они применимы лишь в специальных неокислительных средах. В некоторых областях промышленного применения при низких или умеренных температурах молибденовые сплавы превосходят суперсплавы по своим теплофизическим свойствам.

Вольфрам. Этот металл, самый тугоплавкий и один из самых тяжелых в периодической системе, тоже проявляет чрезвычайную хрупкость при низких температурах, если только не подвергнут тщательнейшей обработке. Она заключается в очень интенсивном высокотемпературном "наклепе" в присутствии мелкодисперсных частиц K_2O или ThO_2 . Сплав вольфрама с 30 % рения пластичен, однако масштабы его применения ограничены дороговизной рения. Сплав W-3 % Re (марка 3D) в связи с его высоким электросопротивлением используется в лампах-вспышках (импульсных лампах).

Для упрочнения в сплавы вольфрама вводят мелкодисперсные оксидные или карбидные частицы и подвергают наклепу. Прочности очень высок даже с учетом разницы в плотности (рис.19.7). Выше упоминалась возможность использования таких сплавов в качестве высокопрочных армирующих волокон в композиционных материалах с металлической матрицей.

Благодаря своей особой тугоплавкости сплавы на основе вольфрама закрепили за собой хорошие позиции на промышлен-

ленном рынке. Однако чрезвычайно высокая плотность и отсутствие какой-либо противокислительной стойкости (W образует оксид, возгоняющийся и диссоциирующий при температурах $>1000^{\circ}\text{C}$) препятствуют успешной конкуренции этих материалов с суперсплавами.

Ниобий. "Ниобиевые суперсплавы" возможны. Это подтверждено применением сплава С-103 в качестве материала для сопловых створок в турбинном двигателе (см. гл. 20). Однако для полной реализации всех возможностей этих сплавов необходимо решить ряд очень сложных проблем. Преимущества и недостатки ниобиевых сплавов, предназначенных для эксплуатации в окислительной атмосфере, таковы:

Преимущества	Недостатки
Близость плотности к плотности никеля	Низкое значение модуля Юнга
Хорошая растворимость легирующих элементов	Открытая структура о.ц.к.
Образование твердой оксидной пленки	Склонность к охрупчиванию элементами внедрения

Однако важно иметь в виду, что быстро образовавшаяся сплошная оксидная пленка (Nb_2O_5) не является защитной, а низкий модуль упругости, напротив, в некоторых случаях может превратиться в достоинство.

Большинство ниобиевых сплавов (табл. 19.5) отличается хорошей деформируемостью, свариваемостью и неплохой прочностью. На сегодняшний день упрочняющее легирование ниобия осуществляется простым упрочнением твердого раствора тугоплавкими элементами с высокими модулями упругости и дисперсного упрочнения карбидами типа MeC . Для образования твердых растворов замещения, отличающихся повышенным сопротивлением ползучести, чаще всего вводят вольфрам, молибден и тантал. Элементы с высокой реакционной способностью, цирконий и гафний, взаимодействуя с углеродом и азотом, образуют очень мелкие выделения, еще более повышающие сопротивление ползучести. Алюминий и титан повышают стойкость основного металла против окисления; однако они понижают температуру плавления и поэтому отрицательно сказываются на прочности. Сплавы выплавляют электронно-лучевым способом или в вакуумной печи с двумя расходными электродами и с последующей обработкой давлением. Литые ниобиевые сплавы не известны.

Образование сплошной оксидной пленки Nb_2O_5 , не обладающей защитными свойствами, происходит с постоянной скоростью роста. Поэтому легирование твердого раствора направлено на создание поверхностного защитного слоя и такого химического состава основного сплава, который обеспечивал бы постоянную подпитку покрытия необходимыми химическими элементами и, таким образом, сохранность защитного слоя. Чтобы избежать потери прочности, легирование должно быть тщательно сбалансировано. Защитное покрытие требуется даже для обработки сплавов при температурах $>424^{\circ}\text{C}$ в окислительных средах, дабы минимизировать растворение кислорода, способного вызвать охрупчивание.

Покрyтия образуются посредством поверхностного воздействия алюминием, титаном и кремнием. Создаваемый в настоящее время защитный кремнистый слой рассчитан на эксплуатацию при температуре не выше 1500°C .

Ниобиевые сплавы вызывают большой интерес как материалы для оболочек ядерного топлива (из-за малого ядерного сечения), их используют в качестве коррозионно-стойких материалов в области химической технологии, а также в конструкциях авиадвигателей. Сплав Nb-1% (по массе) Zr отличается малым сечением захвата тепловых нейтронов, приемлемой прочностью и прекрасной технологичностью, поэтому его широко применяют в ядерных системах, которые содержат жидкие металлы, работающие при $982\text{--}1200^{\circ}\text{C}$. Нередко этот сплав рассматривают как перспективный материал для "первой стенки" термоядерных реакторов и применяют в лампах, работающих на парообразном натрии.

Сплавы В-88 и С-1 принадлежат к числу наиболее прочных ниобиевых сплавов (рис. 19.7). Твердорастворное упрочнение сплава С-103 (см. табл. 19.5), очевидно, в сильной степени зависит от содержания гафния, а дисперсное упрочнение — от содержания комплексных карбидов типа MeC . Покрытие у него "на собственный манер", но оно работает. Таким образом, система сплава С-103 с покрытием — первая, положившая начало применению тугоплавких металлов в авиационных двигателях. Этот сплав применяют и в двигателях ракет, когда требуется умеренная прочность в диапазоне $1093\text{--}1370^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, сплавы на основе ниобия обладают запасом прочности для применения при температурах $>1370^{\circ}\text{C}$ и

продемонстрировали возможность расширения допустимого диапазона режимов эксплуатации суперсплавов в воздушной среде (по крайней мере, в одном конкретном конструктивном решении). Новые современные металлургические процессы (порошковая металлургия, быстрая кристаллизация, плазменная обработка и другие) в сочетании с классическими методами упрочнения (мелкодисперсными частицами или твердорастворного) и с интенсивным горячим и холодным деформированием могут послужить хорошим технологическим средством для повышения прочности и теплостойкости ниобиевых сплавов.

Тантал. Сплавы на основе тантала также технологичны и перспективны как высокопрочные материалы, однако их разработка сдерживается высокими стоимостью и плотностью, а также дефицитностью. Твердорастворное упрочнение тантала элементами замещения в основном носит такой же характер, как и в сплавах ниобия. Так как вольфрам оказывает более сильное упрочняющее воздействие, чем молибден, то во все сплавы тантала добавляют 7–10 % W. Сплавы T-111 (рис. 19.7) и T-222 представляют собой легированные гафнием модификации сплава Ta–10W (с углеродом), имеющие приблизительно такую же технологичность. Для эксплуатации >482 °C в окислительной среде танталовые сплавы нуждаются в защитном покрытии. Широкое распространение тантал получил в качестве материала для конденсаторов, а в силу высокой коррозионной стойкости в кислотах и других химических реагентах его применяют в соответствующих областях промышленного производства.

Краткое обобщение

Из четырех тугоплавких металлов три (Mo, W и Ta) не пригодны для использования в турбинах, работающих на воздухе, из-за высокой склонности к химическому взаимодействию со средой и высокой плотности. В зависимости от того, о каком из свойств этих металлов идет речь, они сохраняют свою конкурентоспособность на рынке металлов для изделий, используемых в электротехнике, химии и механических конструкциях, не подвергаемых окислению, в том числе при высокой температуре.

Четвертый, ниобий, с трудом поддается упрочнению, а его поверхностная стабильность в воздушных средах нахо-

дится на предельно допустимом уровне. Однако уже существует по крайней мере один вариант его применения при высоких температурах. Новые исследования и новые разработки могут привести к тому, что именно ниобий откроет путь к расширению температурных пределов использования суперсплавов.

19.4. Керамические материалы

Под обобщающим названием "керамические материалы" или "керамика" выступает множество различных материалов, включая монокристаллические керамические композиты и нередко композиты углерод–углерод. Монокристаллические керамические материалы активно изучали в течение 10 лет, а сейчас основное внимание уделяют композитам. В данном разделе мы из-за ограниченности места сосредоточимся на монокристаллических материалах и материалах углерод–углерод.

Керамические материалы с ковалентными связями обладают приемлемой теплостойкостью (возможно, до ~1650 °C), сочетающейся с низкой плотностью, а в некоторых случаях и с превосходной противоокислительной и коррозионной стойкостью. Еще одно преимущество — низкая цена и доступность исходных материалов — кремния, углерода и азота. К сожалению, эти керамические материалы хрупки, чувствительны к термоудару и менее теплопроводны, чем теплостойкие металлические материалы. В результате такие керамические материалы очень плохо ведут себя под действием растягивающих нагрузок. Подобное поведение керамических материалов присуще им в соответствии с природой их межатомных связей. Механические свойства керамики могут сильно меняться в зависимости от способа приготовления образцов, загрязненности примесями и чистоты поверхности. Процесс приготовления и обработки этих материалов оказывает на их механические свойства определяющее влияние. Тем не менее вязкость и стойкость к термоударам, а также способность формировать защитные слои SiO₂, соединения Si₃N₄ оказались достаточными, чтобы оно стало кандидатным материалом для использования в турбинах и дизельных установках. Аналогичными свойствами обладает соединение SiC.

Таким образом, большая экономия массы и повышенная эффективность обещают выгоды от замены металлов в горячих

узлах установок на Si_3N_4 , SiC или другие керамические материалы. В Японии уже прошли успешные испытания автомобильных дизельных двигателей, изготовленных в значительной части из Si_3N_4 . Рассматривается возможность изготовления из них стационарных устройств вроде теплообменников, рекуператоров и уплотнений для систем выхлопа, печей и нагревателей. В США разработаны и продемонстрированы две керамические автомобильные газовые турбины.

В других областях высокотемпературной техники пользуются вниманием оксиды (MgO , Al_2O_3), силициды (Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4) и стекло-керамические композиты. (Оксиды представляют собой материалы с доминирующей ионной межатомной связью). Многие годы в качестве теплозащитного покрытия суперсплавов в камерах сгорания авиадвигателей применяли диоксид циркония ZrO_2 . Тем не менее карбонитридные керамические материалы вследствие механических характеристик более предпочтительны, чем материалы оксидного типа, хотя последние обладают очень высокой стойкостью в окислительных средах.

В табл. 19.6 дана сводка физических и механических свойств нескольких керамических жаропрочных материалов [38]. Они приведены просто как пример, ибо с изменением технологии изготовления материала свойства могут сильно меняться, различаясь даже у материалов промышленной поставки.

Процессы производства и обработки

Особенности производства керамических материалов сильнее отражаются на окончательных свойствах продукции, чем особенности процессов производства металлических материалов. Массивные керамические конструкции в классическом варианте изготавливают из порошков. Можно проследить связь свойств со многими факторами: размерами, формой, чистотой и плотностью порошков, присутствием вторых фаз и их распределением, размерами зерен и состоянием их границ, стабильностью микроструктуры, природой и критическими размерами трещин. Как один из примеров объемная плотность представляет собой основной фактор из числа факторов, определяющих прочность соединения Si_3N_4 : сопротивление изгибу возрастает линейно с увеличением плотности [39].

При равной объемной плотности горячепрессованный мате-

Таблица 19.6. Физические и механические свойства жаропрочных керамических материалов*

Свойство	Сиалон мало- и поликристаллический (аморфная фаза)	Si_3N_4 горячепрессованный	Si_3N_4 полученный химически	SiC спеченный	Al_2O_3	ZrO_2 частично стабилизированный
Модуль разрушения при 20 °С, МПа	137	130	35	70	55	88
Типичный вуйбулловский модуль	11	10-15	10-15	10	10	10-20
Предел прочности на растяжение при 20 °С, МПа	60	~80	~21	42	30	67
Предел прочности на сжатие при 20 °С, МПа	>500	>500	~150	~300	~400	~270
Модуль нормальной упругости при 20 °С, МПа	$4,4 \times 10^4$	$4,5 \times 10^4$	$3,0 \times 10^4$	$6,0 \times 10^4$	$5,3 \times 10^4$	$3,0 \times 10^4$
НВ при 20 °С (нагрузка 0,5 кг), кг/мм ²	2000	2200	900-1000	2500	1600	1500
Вязкость разрушения (K_{IC}), МПа	7,7	5	1,87	3,0	1,75	9,5
Коэффициент Пуассона	0,23	0,27	0,27	0,24	0,27	0,30
Плотность, кг/м ³	3230-3260	3200	2500	3100	3980	5780
Коэффициент теплового расширения (0-1000 °С), град ⁻¹	$3,04 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-6}$	$4,3 \times 10^{-6}$	$9,0 \times 10^{-6}$	$10,6 \times 10^{-6}$
Удельная теплоемкость, кал/г/град	0,15	0,17	0,17	0,25	0,25	0,13
Теплопроводность при 20 °С, Вт/м/град	21,3	25	8-12	83,6	8,4	2
Сопротивление тепловому удару ΔT_0 , К	~900	500/700	~500	300/400	200	~500

* [SAE paper 850521, Lukas Syalon Ltd.]

риал прочнее, чем спеченный обычным образом или в результате термосинтеза. Однако горячее прессование не годится для производства изделий сложной формы и не дает высокой производительности. В большой степени разброс в свойствах у изделий из Si_3N_4 разного происхождения возникает из-за необходимости использования оксидных добавок, способствующих спеканию порошков Si_3N_4 высокой чистоты. Добавки, сконцентрированные на границах зерен, образуют жидкие силикаты в результате соединения с оксидом кремния, обычно присутствующим в порошках Si_3N_4 . Уплотнение происходит в результате растворения и выделения второй фазы в жидком силикате. Таким образом, свойства определяются химическим составом и объемной долей силиката, оставшегося на границах зерен, а пригодность материала будет ограничена температурой, при которой материал по границам зерен теряет свою прочность. Для добавок MgO в Si_3N_4 эта температура близка к 1300°C . В качестве средств, способствующих спеканию, опробованы и оксиды редкоземельных элементов типа Y_2O_3 . Система $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$ продемонстрировала превосходные свойства, особенно $>1200^\circ\text{C}$. Однако у некоторых составов была обнаружена фазовая нестабильность в диапазоне $700\text{--}1100^\circ\text{C}$.

Для придания системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--}5\%\text{Y}_2\text{O}_3$ высокой плотности используют горячее изостатическое прессование. Перспективным для SiC (см. ниже) и для Si_3N_4 является сочетание холодного изостатического прессования, спекания и горячего изостатического прессования без капсулирования. Правда, высокотемпературное спекание препятствует управлению микроструктурой. Есть сведения о горячем изостатическом прессовании керамических материалов в стеклянных капсулах.

При достаточной химической чистоте и температуре обработки плотность Si_3N_4 , близкая к теоретической, была достигнута и без "спекающих добавок". Спекание при 1600 и 1800°C и давлениях от 1 до 5 ГПа обеспечивало материалу 88% теоретической плотности. В результате твердость возрастала примерно на 50% по сравнению с твердостью Si_3N_4 с добавкой 4% Y_2O_3 . Один из процессов — шведский — известен как спекание с азотированием без давления; он заключается в плавлении кремния при наличии спекающего агента в матрице Si_3N_4 [40]. Формируют керамическое тело

детали, а затем азотируют его. Свободный кремний соединяется с азотом и превращается в соединение Si_3N_4 при температурах между 1300 и 1400°C . При 1800°C проводят заключительное спекание, чтобы полностью уплотнить материал. Линейная усадка составляет $8\text{--}9\%$, тогда как при обычном спекании она достигает $15\text{--}20\%$.

Карбид кремния, кристаллизующийся в α (гексагональной) или β (кубической) модификации, обычно получают путем химической реакции, путем спекания или путем горячего прессования; последний процесс дает самый твердый и самый вязкий продукт SiC . Керамический материал SiC , по-видимому, обладает большей противоокислительной стойкостью, чем Si_3N_4 . Метод производства SiC , программа по разработке и применению которого пользуется поддержкой со стороны вооруженных сил США, заключается в создании тонкого и равномерно заполненного кремнием углеродного каркаса, полученного из жидких полимерных растворов [41]. Этот материал намного прочнее, чем изделия из SiC , полученные химическим путем или спеканием, и обладает примерно такой же прочностью, что и SiC после горячего прессования. Путем карботермического восстановления оксидов кремния и алюминия в атмосфере азота был получен сплав SiN с AlN . Горячее прессование при 2000°C приводит к образованию твердого раствора, а смесь фазы, обогащенной SiN , и фазы, обогащенной AlN , образуется путем термической обработки при более низкой температуре.

Композиционные керамики

Рассматриваются возможность использования пенообразного SiC , полученного химическим осаждением из паровой фазы, в качестве теплообменников и термоизоляционного материала. Этот материал легко формируется в виде труб, фасонных профилей и изделий сложной формы и может быть усилен за счет армирования керамическими волокнами. Армирование, как правило, производится непрерывными графитовыми или керамическими нитями, изготовленными из волокон SiC , Al_2O_3 и соединений оксида алюминия с боросиликатами. Достоинствами таких материалов считаются малая масса, эффективная теплопередача, высокая "температурная" стойкость, коррозионная стойкость, высокая стойкость к термоударам и хорошая ударная вязкость. Последнее (и жизненно необходимое

качество) достигается частичным удалением волокон, что придает материалу способность к своего рода обратимой "деформации", обеспечивая тем самым приемлемую вязкость.

Пропитка тканых покрывал и матов из углеродных волокон, а также предварительно сформованных из этих волокон объемных тел жидким кремнием вызывает превращение углерода в SiC, что приводит к образованию нового композиционного материала с кремниевой матрицей, армированной волокнами SiC, получившего название "Silcomp". Из него можно изготавливать большие по размерам конструкции.

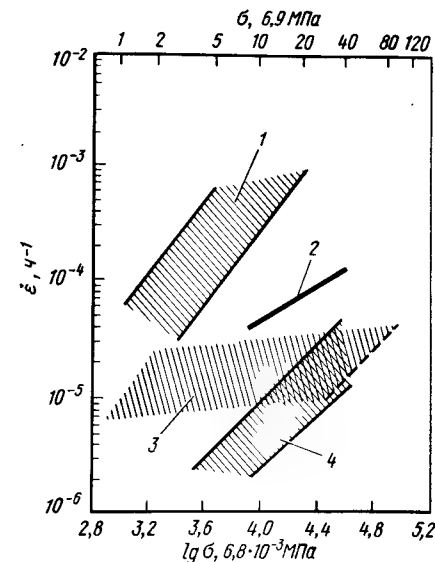
Механические свойства

Исключительно высокая хрупкость керамических материалов вызывает необходимость проведения большинства испытаний методом трех- или четырехточечного изгиба. Первый из-за своей тугоплавкости и химической инертности кандидат Al_2O_3 сохраняет свою прочность до $1200^\circ C$, но при более высоких температурах вследствие слабой межатомной связи, характерной для ионной структуры, резко возрастает скорость его ползучести. Карбид кремния SiC с ковалентной межатомной связью обычно прочнее оксида алюминия Al_2O_3 , особенно при температурах $>1000^\circ C$. Горячепрессованный Si_3N_4 (также с ковалентной связью) имеет прочность на изгиб при комнатной температуре $>690 MPa$ и сохраняет хорошую прочность до $1100^\circ C$. При температурах $>1000^\circ C$ и спеченный SiC и горячепрессованный Si_3N_4 показывают значительно более высокую прочность на изгиб, чем прочность на растяжение литого IN-100. Различные добавки в Si_3N_4 , вносимые для получения максимально возможной плотности во время горячего прессования, снижают высокотемпературную прочность из-за появления стекловидных фаз по границам зерен. Небольшое количество такой фазы обнаружено и в материале, полученном методом быстрого затвердевания. Типичные данные по стационарной ползучести SiC и Si_3N_4 представлены на рис. 19.9 [39]. Отметим широкую область разброса, связанную с экспериментальными ошибками и различным содержанием примесей.

Показатель степенной зависимости скорости ползучести от напряжения для керамических материалов, как правило, гораздо ниже, чем для металлов, и по результатам испытаний на ползучесть при растяжении и при сжатии образцов

Рис. 19.9. Скорость установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$ при изгибе некоторых материалов на основе Si_3N_4 и SiC [39]:

1 — горячепрессованный Si_3N_4 с добавкой MgO, температура испытаний $1350-1500^\circ C$; 2 — горячепрессованный Si_3N_4 с добавкой Y_2O_3 , температура испытаний $1350^\circ C$; 3 — химически синтезированный Si_3N_4 , температура испытаний $1500^\circ C$; 4 — горячепрессованный и спеченный SiC, температура испытаний $1500^\circ C$



Si_3N_4 обоих видов составляет 1,8–2,3 [42]. Низкое значение этого параметра указывает на то, что деформация ползучести обусловлена преимущественно зернограницным проскальзыванием, сопровождаемым образованием либо пор, либо микротрещин и не связанным с дислокационным движением. Энергия активации ползучести Si_3N_4 не постоянна и зависит от способа его изготовления и состава.

Si_3N_4 и SiC явно превосходят керамики по своей способности выдерживать термоудары; более низкие упругие модули и меньший коэффициент термического расширения Si_3N_4 дают ему преимущество над SiC любого вида; хорошая теплопроводность SiC, конечно, является важным качеством, но она не может компенсировать отставание по другим свойствам. Так, например, направляющие лопатки из горячепрессованного Si_3N_4 выдерживают 250 циклических экспозиций при $1370^\circ C$ без какого-либо растрескивания. В то же время были отмечены значительные различия в поведении в зависимости от условий обработки поверхности, плотности, изменения степени открытой пористости и состава. Например, избыточный свободный кремний вреден.

Характер поведения горячепрессованных SiC и Si_3N_4 в окислительных средах зависит от их пористости [39]. Так, например, в области температур 1000–1200 °С горячепрессованный нитрид кремния Si_3N_4 , модифицированный оксидом магния MgO , окисляется быстрее, чем такой же нитрид, модифицированный оксидом иттрия Y_2O_3 . С увеличением содержания легирующих добавок прирост массы образцов возрастает. На поверхности легированного оксидом магния Si_3N_4 формируется пленка окалины на основе SiO_2 , модифицированной катионными примесями, такими как магний, алюминий, железо, кальций и марганец, находящимися в незатронутой окислением подложке; эти примеси могут образовывать смешанные кристаллические силикаты или растворяться в SiO_2 . Основным компонент пленки окалины обычно MgSiO_3 . Образующиеся при взаимодействии MgSiO_3 с Si_3N_4 ямки становятся причиной разрушения при последующем механическом нагружении вследствие потери до 40 % прочности.

Поведение Si_3N_4 , полученного методом быстрого затвердевания, также зависит от природы пористости, размера пор и их распределения по размерам [39]. Так как эти материалы обычно намного чище, чем полученные горячим прессованием (в которых обычно содержится 0,5–1 % катионных примесей), то примеси здесь играют незначительную роль. Прочность быстрозатвердевшего Si_3N_4 после окисления может быть и выше и ниже исходной в зависимости от относительного вклада внутреннего и внешнего окисления, природы пленки SiO_2 и от того, происходило окисление в стационарных условиях или в условиях термоциклирования [40]. Как правило, окисление при 1400 °С в течение 100 или более часов приводит к снижению прочности.

Скорость окисления SiC ниже по сравнению с Si_3N_4 . Кинетика окисления определяется либо десорбцией газа CO , образующегося на границе раздела SiC-SiO_2 [43], либо диффузией кислорода внутрь через поверхностную пленку SiO_2 , приводящей к параболическому закону окисления [44]. Такой характер окисления можно предотвратить легированием такими примесями, как бор, Al_2O_3 и B_4C , но скорости реакций при этом возрастают.

С точки зрения совокупной поверхностной стабильности в

условиях длительной высокотемпературной эксплуатации предпочтение следует отдать более стабильному по сравнению с Si_3N_4 карбиду кремния SiC . При его окислении образуется более тонкая пленка окалины, а прибыль массы, так же как и изменение прочности, ниже, чем у Si_3N_4 . Это может быть связано, в первую очередь, с более высокой чистотой и более высокой плотностью SiC . В то же время самые последние модификации горячепрессованного Si_3N_4 , легированного 4 % Y_2O_3 или SiO_2 , показывают многообещающее повышение сопротивления окислению. Стойкость обоих этих материалов (SiC и Si_3N_4) ограничена невозможность сохранения стабильности SiO_2 при температурах >1500 °С. (Для сравнения, оксид алюминия Al_2O_3 , хотя и относится к менее прочным керамикам, сохраняет стабильность в окислительных средах до 1950 °С).

Углерод-углеродные композиты

Из всех материалов, предназначенных для работы при высоких температурах, наивысшую температурную стойкость имеют углерод-углеродные композиты (УУК), представляющие собой углеродо-графитовую матрицу, армированную графитовыми волокнами. УУК в настоящее время применяются для изготовления деталей соплового аппарата ракет одноразового применения и элементов конструкции крылатых ракет, а также тормозных колодок авиационных газовых турбин; из УУК с покрытием из SiC изготавливается носовой обтекатель и испытывающие сильный нагрев кромки плоскостей космического корабля многоразового использования "Спейс Шатл".

Основная причина высокой прочности углеродных материалов связана с исключительно низкой самодиффузией углерода в графите (10^{-14} см²/с при 800 °С). Энергия активации самодиффузии углерода превышает 180 ккал/моль. Еще одним преимуществом УУК, выделяющим их из ряда других высокотемпературных материалов, является малая плотность, от 1,47 до 1,7 г/см³ для композитов с 55–65 % (по массе) волокон, ориентированных в одном направлении. Сообщается, что эти материалы сохраняют достаточную прочность до 2200 °С; на самом деле прочность при высоких температурах может быть даже выше, чем при комнатной температуре.

Однако УУК материалы не стабильны в окислительной среде при температурах >427 °С, что делает совершенно необ-

ходимым применение защитных покрытий. В качестве материала покрытия для УУК узлов маршевого газотурбинного двигателя крылатых ракет, имеющих рабочую температуру 1371 °С, испытан карбид кремния, одновременно продолжаются работы по созданию углеродных волокон для высокотемпературного применения, стойких к окислению.

Углеродные волокна формируются из трех различных исходных материалов: вискозы, акриловых сополимеров и мезофазной смолы. Исходным материалом для формирования углеродо-графитовой матрицы таких композитов служат угольный деготь и нефтяные смолы, некоторые синтетические смолы или углерод, химически осажденный из паровой фазы. Исходные материалы не оптимизированы по своему составу. В процессе карбонизации угольного дегтя и нефтяных смол (при каталитическом крекинге сырой нефти) происходит образование некоторых упорядоченных фаз, оказывающих влияние на механические свойства композита. Большинство синтетических смол после карбонизации превращаются в хрупкий стекловидный углерод. Углерод, полученный химическим осаждением из паровой фазы, может существовать в нескольких морфологических модификациях (аморфной, столбчатой или пластинчатой), и конкретный вид морфологии матрицы определяется в основном условиями проведения эксперимента.

Основные различия между покрытиями SiC и Si_3N_4 для УУК заключаются в разной стабильности и вязкости поверхностной пленки SiO_2 . Наиболее эффективным способом повышения вязкости поверхностной пленки SiO_2 , что необходимо для сведения к минимуму ее шелушения, является введение в нее частиц второй фазы, однако это не решает проблемы разложения оксида при ~1500 °С.

Заключение

В этой главе были кратко рассмотрены наиболее перспективные и конкурентоспособные материалы и системы материалов, способные уже в ближайшем будущем заменить суперсплавы в традиционных областях их применения или существенно расширить предельно допустимые параметры рабочей среды. Следующая глава, целиком посвященная перспективам применения суперсплавов в будущем, также затрагивает проблему альтернативных материалов.

Достаточно подробное обсуждение свойств альтернативных

материалов позволяет провести сравнение между материалами, относящимися к разным "системам": интерметаллическим соединениям, композиционным материалам с металлической матрицей, к которым относятся и эвтектические сплавы, полученные направленным затвердеванием, тугоплавким металлам и керамикам и керамическим композиционным материалам. Из них лишь две группы материалов в ближайшей перспективе представляют практический интерес. Это алюминиды титана, относящиеся к интерметаллидам, и сплавы ниобия, входящие в группу тугоплавких металлов. Основания для такого выбора следующие:

1. *Алуниниды титана* обладают прекрасным сопротивлением окислению и имеют очень малую плотность. (К недостаткам этих материалов относятся трудность их изготовления, неизвестный характер поведения в условиях горячей коррозии и проблемы сохранения достаточного уровня пластичности и ограничения роста трещин при эксплуатации).

2. *Сплавы ниобия* отличаются прочностью в области рабочих температур, превышающей прочность суперсплавов, и (при использовании защитных покрытий) вполне приемлемой поверхностной стабильностью. (Недостатками являются необходимость еще большего увеличения прочности и улучшения защиты поверхности для предотвращения ее разъедания и загрязнения).

Подводя итоги, можно перечислить основные недостатки альтернативных материалов, препятствующие их внедрению:

Интерметаллические соединения, за исключением алюминидов титана (TiAl и Ti_3Al), при существующем уровне развития технологии превосходят (если превосходят вообще) усовершенствованные суперсплавы лишь по некоторым второстепенным характеристикам. Ярким примером служит Ni_3Al : его плотность и температура плавления при сравнении с теми же параметрами суперсплавов не производят слишком сильного впечатления. Однако алюминиды железа, кобальта и никеля все же могут найти применение в некоторых высокотемпературных установках и установках, работающих в тяжелых эксплуатационных режимах. Практическое применение TiAl и (или) Ti_3Al станет возможным лишь после некоторого снижения стоимости их производства и повышения вязкости.

Эвтектические сплавы с технической точки зрения являются вполне подходящими материалами для двигателей. Одна-

ко если не будет достигнут технологический прорыв, позволяющий преодолеть такой специфический недостаток процесса направленного затвердевания, как низкая скорость роста твердой фазы, то стоимость эвтектических сплавов при существующем достаточно скромном их превосходстве над менее "экзотическими" литыми монокристаллическими суперсплавами окажется слишком высокой.

Тугоплавкие металлы, за исключением ниобиевых сплавов явно неконкурентоспособны из-за высокой плотности и недостаточной поверхностной стабильности, что было неоднократно подтверждено за более чем 40-летний период их изучения. Эти недостатки невозможно скомпенсировать даже очень высокой температурой плавления. В то же время тугоплавкие соединения в виде отдельных фаз могут входить в состав упрочняемых волокнами композитов.

Потенциальные возможности *керамики и керамических композитов* оценить труднее всего. По прочности, плотности, поверхностной стабильности, доступности и стоимости они привлекают очень большой интерес. Более того, появление простых или композиционных высокопрочных и термостойких керамических конструкционных материалов позволило бы существенно повысить рабочую температуру устройств и агрегатов.

Однако для реализации считавшихся ранее недопустимыми режимов работы необходимо за счет нетрадиционных решений конструкции механических узлов и разработки новых технологических процессов получения материалов нейтрализовать природную хрупкость керамик. Пока после более чем десятилетних интенсивных поисков адекватного решения для монокристаллических керамик не найдено. В связи с этим вырос интерес к керамическим композиционным материалам, обладающим более высокой ударной вязкостью. По-видимому, такие композиты в конце концов найдут практическое применение в качестве материалов для несущих конструкций.

Углерод-углеродные композиционные материалы, которые способны сохранять приемлемую прочность практически до 2200 °С, имеют, к сожалению, слишком низкую поверхностную стабильность, что снижает их надежность. Это накладывает ограничения либо на время эксплуатации деталей из УУК, либо на их максимально допустимую рабочую температуру.

Таким образом, в заключение можно сказать, что после

значительных усилий по разработке новых материалов суперсплавы начинают испытывать некоторую, еще ограниченную конкуренцию со стороны пока еще немногочисленных "альтернативных" материалов. В то же время тот факт, что суперсплавы сохраняют уникальный комплекс своих свойств до 1200 °С позволяет им пока достаточно легко отражать натиск конкурентов в таких традиционных областях применения как, например, турбостроение. Тем не менее очевидно, что ресурсы повышения рабочей температуры суперсплавов уже почти исчерпаны и они работают на пределе своих возможностей. Дальнейшее повышение эффективности газовых турбин и улучшение их рабочих параметров неминуемо заставит интенсифицировать работы по преодолению явных недостатков альтернативных материалов, отмеченных выше. Эта же проблема обсуждается и в следующей главе.

Глава 20. БУДУЩЕЕ СУПЕРСПЛАВОВ

Дж.С.Хоппин III и У.П.Дейнези
(*G.S.Hoppin III and W.P.Danesi*, Garrett Turbine Engine Company, Phoenix, Arizona)

Когда 14 лет назад¹ был написан первый вариант этой главы, то там некоторые технологические процессы рассматривались как многообещающие при условии проведения дополнительных исследований. С того времени был достигнут значительный прогресс в области разработки новых технологий и материалов, среди которых следует отметить: 1) создание оверлейных и теплозащитных покрытий для суперсплавов разного типа, работающих в различных условиях; 2) создание литейных и деформируемых материалов с регулируемым размером зерна для турбинных дисков; 3) разработку специальных сплавов для получения монокристаллических отливок; 4) разработку процесса крупносерийного литья для изготовления из суперсплавов дисков для турбоагрегатов; 5) разработку стандарта по контролю за содержанием вредных примесных элементов. В то же время это предсказание, как и многие другие, частично не оправдалось и некоторые пер-

¹ Книга вышла в издательстве "John Wiley and Sons, Inc." в 1987 г. *Прим. ред. изд-ва.*

спективные технологии, связанные с применением в двигателях эвтектических сплавов, тугоплавких сплавов и керамических материалов, так и не были внедрены в производство, хотя по каждой из них и проводились соответствующие разработки. Из материалов этих трех классов наиболее отработана технология применения керамики. Эвтектические сплавы также являются вполне подходящим материалом для двигателей, но они все еще слишком дороги.

Несмотря на все достигнутые успехи, материаловеды должны непрерывно решать сложную задачу модернизации и создания новых материалов и технологий в ответ на ужесточение требований к материалам современных и будущих двигателей.

В пассажирских широкофюзеляжных аэробусах в настоящее время применяются реактивные двигатели второго поколения, такие как PW2037 (Pratt and Whitney), SNECMA CFM56 (General Electric) и RB211-535E4 (Rolls-Royce). Эти двигатели работают при температуре на входе турбины на 280°C выше, чем в двигателях того же класса, созданных в семидесятые годы, а рабочая температура турбинных лопаток, изготовленных из суперсплавов, повышена на 140°C [1]. За счет применения более качественных материалов было достигнуто и улучшение рабочих характеристик последних моделей мощных реактивных двигателей GE F404 и PW1120 для американских военных самолетов. Как и в аналогичных двигателях предыдущего поколения, более 50% их веса приходится на суперсплавы. В настоящее время суперсплавы, применяемые в мощных двигателях, используются и в TFE731 реактивных двигателях фирмы "Garrett", PW100 турбовинтовых двигателях фирмы "Pratt and Whitney of Canada" и вертолетных двигателях модели 250 фирмы "Alison". Ресурс современных газотурбинных авиационных двигателей, от небольших до самых мощных, доведен до наработки 3000-10000 ч до капитального ремонта.

Авиационные двигатели всегда были основной и самой престижной сферой применения суперсплавов. Однако суперсплавы крайне необходимы и для турбин других типов, таких как турбины общего назначения для электростанций и механического привода, топливные турбонасосы для жидкостных ракетных двигателей, например, главных тяговых двигателей космических кораблей многоразового использования, стар-

товые силовые агрегаты (ССА), двигатели для неуправляемых ракет, транспортные турбины и автомобильные турбонагнетатели.

Для надежной работы в неблагоприятных условиях, часто в агрессивных средах, как, например, на морских нефтяных платформах, требуются специальные турбины с ресурсом более 100000 ч, способные работать на самых разных видах топлива. Применение таких мощных газовых турбин вместе с паровыми турбинами в режиме комбинированных циклов позволило значительно повысить полный тепловой к.п.д. центральных электростанций. В настоящее время подобные парогазовые системы получили широкое распространение. Газовые турбины такого типа применяются и на угольных электростанциях, работающих при прямом сжигании угля в кипящем слое.

Стартовые силовые агрегаты широко применяются для обеспечения электричеством и сжатым воздухом взлетающих самолетов, а также для кондиционирования воздуха. Они должны быть надежными и долговечными; рабочая температура в них, как правило, ниже, чем в современных авиационных двигателях. Модификация двигателей для неуправляемых ракет была направлена на удовлетворение двух противоречащих друг другу требований: низкая стоимость и высокая надежность конструкции. Транспортные турбины первоначально предназначались для практически неограниченного рынка грузовых и легковых автомобилей, однако из-за непредвиденного ранее улучшения к.п.д. дизельных и бензиновых двигателей этот рынок сбыта турбин еще не сформировался. Но появился другой, стимулировавший разработку транспортных турбин для военных гусеничных машин, таких, например, как американский танк М1, в котором в качестве энергоустановки используется турбина Lycoming AGT 1500. Существует также обширный рынок автомобильных турбонагнетателей, наиболее емкий по стоимости всех используемых в турбинах суперсплавов.

Из-за больших различий в режимах работы и коррозионных условий в турбинах разного типа требования к деталям из суперсплавов также могут значительно различаться. В число этих требований входят: максимальное сопротивление ползучести рабочих и направляющих лопаток (лопастей) турбин, максимальная стойкость лопастей лопаток к окислению, ма-

ксимальная коррозионная стойкость лопастей, длительная фазовая и структурная стабильность, высокая (более 10000 циклов) или незначительная (менее 100 циклов) циклическая долговечность дисков, высокая прочность на растяжение для дисков, минимальная скорость роста трещин в дисках, минимальная стоимость деталей и максимальное сопротивление термомеханической усталости. Так как многие из этих требований несовместимы между собой, то для удовлетворения всех специфических требований детали для турбин разных классов необходимо изготавливать из разных суперсплавов с применением различных покрытий и технологических приемов. Будущее суперсплавов связано с созданием материалов, отвечающих всем этим требованиям.

20.1 Разработка сплавов

Уже беглый взгляд на проблему позволяет составить представление о перспективах применения суперсплавов в будущем. По единственному параметру, характеризующему жаропрочность, на рис. 20.1 показан прогресс в области разработки деформируемых и литейных суперсплавов для рабочих и направляющих лопаток турбин, достигнутый за последние

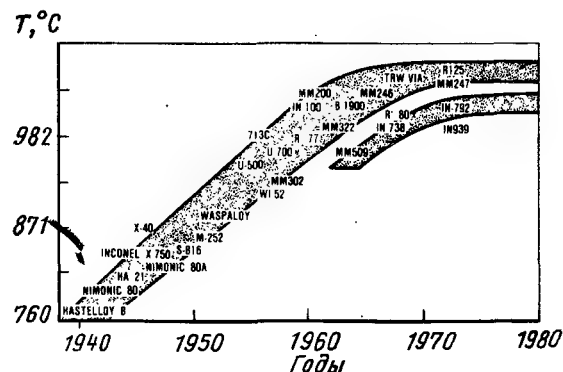


Рис.20.1. Повышение жаропрочности суперсплавов (температура для 100-ч длительной прочности при напряжении около 140 МПа), начиная с 1940 г. $\Delta T/\Delta \sigma = 11$ °C/ГПа

годы. Начиная с 1940 г. жаропрочность сплавов повышалась примерно на 10°C в год до достижения на рубеже семидесятых годов предельного для обычных литейных поликристаллических суперсплавов значения. На рис. 20.1 показано также, что с начала шестидесятых годов сформировалось два семейства материалов для рабочих и направляющих лопаток

турбин. Сплавы, располагающиеся на верхней кривой, имеют более высокую жаропрочность, но, как правило, плохое сопротивление горячей коррозии, тогда как менее прочные сплавы нижнего семейства обладают достаточно высокой стойкостью в условиях горячей коррозии. Появление этих двух семейств в результате все более значительного легирования сплавов заставляет делать выбор между высокой прочностью и металлургической стабильностью в сплавах с низким содержанием хрома (8-12%) или хорошей коррозионной стойкостью и стабильностью в сплавах с высоким (14-16%) содержанием хрома.

На рис.20.2 представлен другой способ рассмотрения тех же, что и на рис.20.1, данных, разработанный в последние годы. Четко выделяются три этапа в развитии суперсплавов: сплавы невысокой прочности, производимые плавкой на воздухе в период сороковых-пятидесятых годов, более прочные сплавы, производимые вакуумной плавкой, достигшие своего предела на рубеже семидесятых годов, и современные высокопрочные сплавы, отличающиеся анизотропией макроструктуры и свойств.

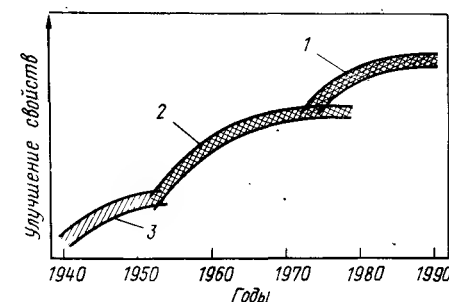


Рис.20.2. Три периода в развитии суперсплавов:
1 — направленные структуры; 2 — вакуумная плавка; 3 — открытая плавка

Разработка сплавов с анизотропной структурой началась с работы Верснайдера с соавторами [2], выполненной на фирме "Pratt and Whitney Aircraft", и привела, в конце концов, к разработке промышленной технологии массового производства рабочих и направляющих лопаток турбин из направленно-твердеющего сплава MAR-M 200 + Hf методом вытягивания пучка зерен с (001) кристаллографической ориентацией, отличающейся низким значением упругих модулей и высоким пределом ползучести, из водоохлаждаемого медного холодильника. В период с 1975 по 1985 г. были проведены

интенсивные исследования нескольких конкурирующих систем с целью разработки материала с анизотропной структурой, способного заменить направленно твердеющий сплав MAR-M 200 + Hf. Среди этих конкурирующих систем были монокристаллические (т.е. с единственным зерном) литейные суперсплавы, направленно-твердеющие эвтектические литейные суперсплавы, направленно-рекристаллизующиеся прессованные порошковые суперсплавы (с или без дисперсных частиц оксидов) и упрочняемые волокнами суперсплавы. Победителем в этом соревновании — как с технической, так и с экономической точки зрения — оказались монокристаллические литейные суперсплавы. Они и были приняты большинством производителей в качестве материалов для рабочих и направляющих лопаток турбин высокоэффективных авиационных двигателей последних моделей.

Состав некоторых наиболее типичных монокристаллических сплавов приведен в табл.20.1 (подробно эти сплавы рассмотрены в гл.7). Высокопрочный литейный сплав MAR-M 247 с успехом использовался для производства как равноосных поликристаллических отливок, так и отливок, полученных в процессе направленного затвердевания. Изготовленные из него монокристаллические отливки не отличаются лучшей по сравнению с отливками, полученными направленным затвердеванием, жаропрочностью, хотя отмечаются меньшим разбросом значений этого параметра. Сплав NASAIR 100 SC был получен путем удаления из сплава MAR-M 247 всех элементов, упрочняющих границы зерен (например, С, В, Hf и Zr). Экспериментально установлено, что жаропрочность NASAIR 100 примерно на 28°C выше, чем сплава MAR-M 247. Испытания пока-

зали, что структура NASAIR 100 нестабильна и в литом состоянии в нем присутствуют выделения μ -фазы, которые при температурных выдержках переходят в Me_6C . Добавка 5% Со в NASAIR 100 решает проблему стабильности структуры. Дополнительное легирование гафнием (0,6%) улучшает сопротивление окислению и такой сплав, разработанный в процессе выполнения все той же исследовательской программы NASA, в рамках которой был создан и NASAIR 100, получил название "Alloy 3" [3]. Процесс оптимизации состава завершился созданием промышленного монокристаллического сплава CMSX-3, близкого к Alloy 3, но с более низким содержанием гафния и измененным отношением концентраций тантала и вольфрама. Сплавы PWA-1480 [4] и SRR-99 [5] также относятся к первому поколению сплавов монокристаллического класса. Все эти монокристаллические сплавы первого поколения обладают практически одинаковым пределом ползучести и прочности после соответствующей термообработки, хотя другие их важные свойства меняются.

Следующим важным этапом в работах по созданию монокристаллических сплавов явилась разработка сплавов с рением, улучшающим их жаростойкость, и небольшими добавками иттрия и/или редкоземельных элементов, например лантана, для улучшения коррозионной стойкости сплавов в агрессивных средах. Благотворное влияние рения на жаропрочность связано с тем, что он упрочняет матрицу сплава, а также препятствует огрублению мелких выделений γ' -фазы при температурных выдержках. Иттрий и редкоземельные элементы в соответствующих пропорциях стабилизируют оксидные пленки оксида алюминия и оксида хрома на поверхности сплава, что придает ему заметную стойкость к окислению и позволяет обходиться без применения защитных покрытий на поверхности лопастей турбинных лопаток [6]. Использование в качестве легирующего элемента рения существенно повышает стоимость сплава. Для повышения экономической эффективности промышленного применения таких сплавов необходимо разработать технологию повторной переработки отходов литейного производства для возвращения в оборот материала, расходуемого на литейные заслонки и прибыльную часть отливки, а также бракованных деталей. Успешная разработка не требующих покрытия сплавов, содержащих иттрий и редкоземельные элементы, потребует исключительно жесткого ко-

Т а б л и ц а 20.1. Химический состав наиболее распространенных сплавов для монокристаллического литья в трех их предшественников

Сплав	Химический состав, % (по массе)										
	Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	Hf	C	B	Zr
MAR-M24710	8,4	0,6	10,0	3,3	5,5	1,0	1,4	0,15	0,015	0,05	
NASAIR 100—	9,0	1,0	10,5	3,3	5,8	1,0	—	—	—	—	—
"Alloy 3"	5,1	8,7	8,0	10,0	3,2	5,4	1,1	0,6	—	—	—
CMSX-3	4	7,5	0,5	7,5	6	5,5	0,9	0,1	—	—	—
PWA-1480	5	10	—	4	12	5,0	1,5	—	—	—	—
SRR-99	5	8,5	—	9,5	2,8	5,5	2,2	—	—	—	—

контроля за взаимодействием расплава металла с керамикой во время приготовления исходного сплава и в процессе его литья. Это необходимо для предотвращения попадания в сплав активных элементов из восстанавливающихся оксидов из керамических тиглей и стержней в процессе приготовления и заливки сплава.

Не следует ожидать значительных достижений в разработке суперсплавов для дисков турбин. С тех пор, как в шестидесятых годах были разработаны порошковые суперсплавы (модификации IN-100 и René 95) не появилось никаких новых высокопрочных дисковых сплавов. Исключительно высокая прочность этих сплавов на растяжение придает им желательную максимально высокую малоцикловую усталостную прочность, но достигается это ценой повышения скорости роста трещин при высокоцикловом нагружении. Большие усилия были приложены для сведения к минимуму размеров внутренних дефектов в этих сплавах и для разработки сверхчувствительных неразрушающих методов контроля и оборудования для обнаружения небольших дефектов и трещин в объеме и на поверхности дисков в критически напряженных областях. Вероятность создания еще более прочных сплавов для турбинных дисков мала, так как весь прошлый опыт указывает на более высокую чувствительность к дефектам более прочных сплавов по сравнению со сплавами, используемыми в настоящее время. Привлекает внимание, однако, возможность изготовления более прочных и плотных дисков из сплавов с γ' -матрицей типа Ni_3Al , упрочняемых выделениями частиц второй фазы.

Еще одним конкурирующим классом материалов для высококачественных турбинных дисков является семейство сплавов на основе интерметаллидного соединения Ti_3Al . Сплавы этого типа по сравнению с никелевыми суперсплавами имеют значительно более низкую плотность и сохраняют достаточно высокий предел ползучести до $625^\circ C$. Однако прочность на разрыв таких Ti_3Al сплавов пока не отвечает требованиям к материалам для турбинных дисков, а их пластичность при комнатной температуре невелика. В настоящее время предпринимаются энергичные усилия для исправления этих недостатков.

20.2. Сверхчистые металлы

В перспективе основной упор в области сплавов для турбинных дисков будет сделан на получение очень чистых материалов и их применение для изготовления деталей с очень однородной микроструктурой, что позволит повысить временное сопротивление и малоцикловую усталость материала, а также его сопротивление росту трещин до максимума возможного значения. Применение сверхвысокопрочных порошковых сплавов, таких как René 95 и Gatorized IN-100, для изготовления дисков стало возможным лишь в результате предпринятых усилий по сведению к минимуму размера самых больших дефектов, присутствующих в готовых деталях, что было необходимо из-за опасности относительно быстрого распространения трещин под действием высоких механических напряжений, возникающих в дисках [7]. Проявилась тенденция, которая в будущем станет еще сильнее, к использованию все более узко специализированных технологических процессов очистки для получения как можно более чистых исходных материалов для последующего изготовления из них порошка. Наиболее перспективным из известных в настоящее время процессов представляется рафинирование методом электронно-лучевого переплава на холодном поду (ЭЛПХП) [8]. Метод ЭЛПХП с успехом применяется и для переплавки высококачественных заготовок из суперсплавов при вакуумном точном литье лопастей и деталей конструкции [9]. Этот и другие конкурирующие методы получения сплавов высокой чистоты, такие как электрошлаковый переплав (ЭШП) и плазменно-дуговая плавка (ПДП), получают все более широкое распространение из-за обеспечиваемых ими возможностей повышения чистоты суперсплавов и точного управления их химическим составом.

Такие процессы, как ЭЛПХП, ЭШП и ПДП, вместе с процессом вакуумной индукционной плавки (ВИП) будут применяться для осуществления первичного плавления. Хотя ВИП и является одним из наиболее старых процессов, но по своей способности плавить шихту самого разного состава, от 100% чистых элементов до 100% металлического лома, он также считается и одним из самых гибких процессов. Для повышения чистоты сплавов, получаемых методом ВИП, предложено разливку расплава в изложницу производить через керамические

фильтры, что способствует удалению оксидов [10]. Эта новая разновидность процесса ВИП уже применяется некоторыми фирмами-изготовителями сплавов, а на других фирмах такая возможность изучается. В настоящее время представляется, что на смену процессу ВИМ+ВДП (вакуумно-дуговой переплав) при производстве самых разных сплавов придет процесс ВИМ+ЭШП, преимущество которого заключается в лучшей технологичности слитка после ЭШП. Применение ВИМ+ЭЛПХП или ПДП процессов вследствие их высокой стоимости будет, вероятно, ограничено областью производства высокопрочных сплавов для турбинных дисков.

Степень чистоты сплавов может определяться с помощью метода электронно-лучевой дуговой плавки при выработке опирающегося на разработанные технические задания критерия приемки или отбраковки сплавов. В качестве критерия предполагается рассматривать наличие или отсутствие "плотика" из оксидов на вершине "лепешки" расплавленного металла массой ~0,5–1 кг.

20.3. Легирующие микроэлементы и следы примесей

Появление современных методов выплавки монокристаллов стало возможным в результате разработки эффективных способов удаления бора, углерода и циркония из состава сплавов [4,5]. Производство переплавленных заготовок чистых сплавов требует более точного контроля за содержанием этих элементов, чем в исходных суперсплавах. Дальнейшие этапы разработки монокристаллических сплавов будут включать в себя создание сплавов с рением, обладающих повышенным сопротивлением ползучести [11,12], и сплавов с небольшими добавками гафния и иттрия, обеспечивающих максимальную стойкость этих сплавов к окислению [6]. В этом случае для предотвращения окисления химически активного иттрия (или La, который, опираясь на опыт его успешного применения для увеличения стойкости к окислению деформируемых сплавов, также может рассматриваться как возможный легирующий элемент) потребуется очень строгое соблюдение как режимов выплавки лигатуры, так и параметров самого процесса точного литья [13].

Проблема примесных элементов, присутствующих в виде следов, возникла в промышленности в семидесятые годы и

была решена путем разработки стандарта (AMS 2280), принятого в США. Этот стандарт определяет допустимые уровни содержания примесей двадцати элементов, способных приводить к деградации механических свойств никелевых сплавов. В будущем он, возможно в модифицированном виде, будет применяться и к сплавам для производства монокристаллических лопастей турбин, хотя влияние следов примесей разных элементов на механические свойства таких сплавов еще только определяется.

20.4. Кобальт в суперсплавах

Истощение мировых запасов кобальта в Заире в 1978-1979 гг. привело к принятию программы NASA по изучению роли всех критически важных для производства газовых турбин материалов [14]. Исследования, проведенные в ходе выполнения этой программы, ясно показали, что многие литейные и деформируемые никелевые суперсплавы содержат гораздо больше кобальта, чем это необходимо для их изготовления и обеспечения наилучших механических свойств. Например, сплав Waspaloy с содержанием около 8% Co имеет такие же свойства, как и обычный сплав с 14% кобальта. Оптимальный состав сплавов с пониженным содержанием кобальта еще не отработан, так как кобальт не относится к числу самых редких критически важных элементов, запасы которых ограничены. Изучение литейных монокристаллических сплавов также показало, что для предотвращения образования μ -фазы в монокристаллическом сплаве, полученном путем модификации химического состава сплава MAR-M 247, достаточно около 5% Co [3]. Содержание кобальта на уровне 5% составляет лишь около половины от того количества, что обычно используется при производстве литейных сплавов для лопастей газовых турбин. Как показано в табл.20.1, в монокристаллических сплавах первого поколения содержание кобальта не превышает 4-5%.

20.5. Сплавы на основе кобальта

Истощение запасов кобальта на исходе семидесятых годов сказалось и на работах по созданию новых сплавов на основе кобальта. Разработка этих сплавов и так задерживалась

из-за невозможности обеспечить их упрочнение за счет выделений γ' -фазы. Некоторые старые кобальтовые сплавы до сих пор используются для изготовления литых направляющих турбинных лопаток, для которых свариваемость этих сплавов является весьма ценным качеством с точки зрения возможности их восстановления и ремонта, а такие сплавы, как FSX-414, все еще остаются основным материалом для изготовления отливок сопловых диафрагм для практически всех газовых турбин, работающих в тяжелых режимах. Однако проявившаяся десять лет назад тенденция использовать листы кобальтового сплава HA-188 для обшивки камер сгорания всех новых двигателей была остановлена более широким применением в камерах сгорания никелевых сплавов, свойства которых стали более подходящими для таких узлов.

20.6. Дисперсноупрочняемые оксидами сплавы

Экономический спад никелевой промышленности, который стимулировал работы по созданию дисперсноупрочняемых оксидами (ДУО) сплавов, в значительной степени преодолен. Но разработанный за это время фирмой INCO ДУО сплав MA-754, упрочнение которого обеспечивается мелкодисперсными выделениями оксида иттрия, уже применяется для крупносерийного производства направляющих турбинных лопаток, конкурируя с литейными монокристаллическими сплавами. Его использование со временем, очевидно, возрастет и следует ожидать расцвета работ по разработке ДУО сплавов для рабочих лопаток и дисков для турбин, в первую очередь из-за ограниченных возможностей упрочнения суперсплавов для этих деталей за счет других механизмов.

20.7. Покртия и разработка сплавов для покрытий

Все более высокая температура рабочих и направляющих лопаток, изготовленных из сплавов с пониженным содержанием хрома, делает все более настоятельной необходимость улучшения качества покрытий для получения приемлемой долговечности лопастей турбин, работающих в окислительной среде и в условиях горячей коррозии. Относительно простые алюминидные покрытия будут все чаще заменяться на "оверлейные" покрытия типа MeCrAlY . Особое внимание будет уде-

ляться разработке оверлейных покрытий с максимальной диффузионной стабильностью структуры при контактировании со сплавом подложки и минимальными различиями в коэффициентах термического расширения сплава и покрытия. Оверлейные покрытия наносятся методами плазменного напыления металлических порошков или физического осаждения из паровой фазы при испарении электронным пучком. Типичный состав промышленного оверлейного покрытия, производимого фирмой "Alloy Metals, Inc.", $\text{Ni-23\%Co-20\%Cr-8,5\%Al-4\%Ta-0,04\%Y}$.

20.8. Разработка технологических процессов

Повышение надежности деталей из суперсплавов может быть достигнуто с помощью технологических процессов, приводящих к формированию особой микроструктуры материала: либо направленной по своей природе, что желательно для материалов для рабочих или направляющих лопаток турбин, либо очень изотропной для материалов для турбинных дисков. Все более широкое распространение будут находить порошковые сплавы для изготовления турбинных дисков и некоторых других деталей методом вакуумного плазменного осаждения порошков суперсплавов. Еще одним важным технологическим приемом изготовления сложных узлов, состоящих из двух или более частей, изготовленных из разных материалов, будет диффузионное соединение этих частей для получения конечной монолитной детали.

Представляется, что при производстве рабочих и направляющих турбинных лопаток длиной 25-50 см все шире будут применяться направленно-затвердевающие и монокристаллические сплавы. Автоматизация и компьютерное управление процессом изготовления таких отливок позволит повысить качество и снизить стоимость деталей. Монокристаллические детали практически во всех случаях будут выращиваться с применением затравок, что гарантирует жесткое управление направлением роста первичных и вторичных кристаллов.

Турбинные диски для авиационных двигателей будут изготавливаться с применением дополнительных операций заключительной технологической обработки, обеспечивающих максимальную изотропность материала за счет формирования однородной зернистой структуры и управления размером зер-

на. Это может достигаться соответствующим выбором режимов горячей штамповки литых заготовок менее прочных сплавов и консолидации порошков более прочных сплавов. Максимальная изотропность свойств и однородность зернистой структуры материала являются необходимыми условиями для повышения долговечности дисков при малоцикловой усталости вследствие снижения до минимума скорости роста трещин в сильнонапряженных дисках. Мелкозернистые отливки составят сильную конкуренцию предварительно легированным порошкам в качестве заготовок для производства дисков из более прочных сплавов методом горячей штамповки. Метод горячего изостатического прессования порошков будет находить все более широкое применение для изготовления дисков и других вращающихся деталей, в которых при работе возникают не слишком высокие механические напряжения вследствие того, что этот метод дешевле горячей штамповки. Размер дисков, изготавливаемых методом ГИП, ограничивается только размерами рабочей зоны прессовых камер и в настоящее время их максимальный диаметр составляет около 1,2 м.

Еще один перспективный процесс, применение которого также будет расширяться, — это получение мелкозернистых отливок для производства цельнолитых роторов для небольших газовых турбин. На рис.20.3 показано поперечное сечение литого радиального ротора турбины для стартового силового агрегата. Формирование однородной мелкозернистой

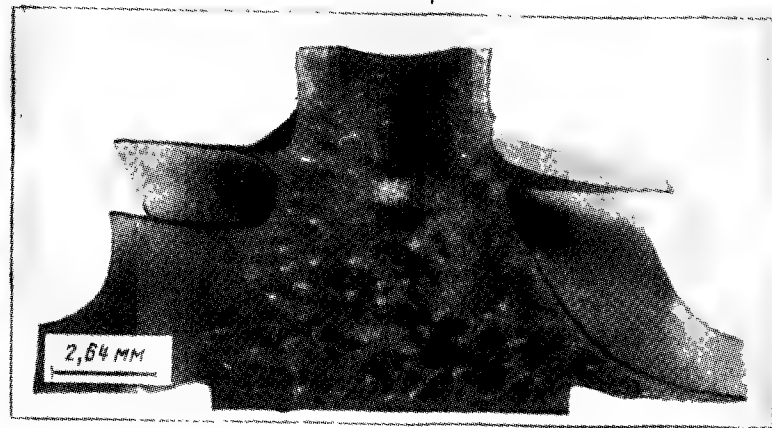


Рис.20.3. Мелкозернистая отливка радиального диска турбины, изготовленная с применением перемешивания расплава

структуры обеспечивалось методом потряхивания тигля с остывающей отливкой, что вызывало фрагментирование растущих дендритов и образование большого числа зародышей, как описано в гл.15. Основное преимущество мелкозернистых отливок заключается в пятикратном по сравнению с крупнозернистыми отливками, остывающими в статических условиях, возрастании долговечности при малоцикловой усталости.

Процесс изготовления деталей путем диффузионного соединения методом ГИП разнородных составных частей также имеет хорошие перспективы. Ротор турбины, поперечное сечение которого показано в верхней части рис.20.4, состоит из литого кольца с рабочими лопатками из сплава с высоким сопротивлением ползучести, соединенного с диском из мелкозернистого высокопрочного сплава, изготовленного методами порошковой металлургии. Фотография в нижней части рис.20.4 показывает крупным планом место соединения этих двух сплавов. Такой способ первоначально применялся лишь для изготовления роторов небольших газовых турбин, однако изучалась и возможность его использования для изготовления очень больших турбинных лопаток, в которых лопасти сделаны из одного сплава, а комель лопатки и крепеж — из другого. Таким образом, следует ожидать, что такого рода технология найдет широкое применение при изготовлении деталей из суперсплавов самых разных размеров.

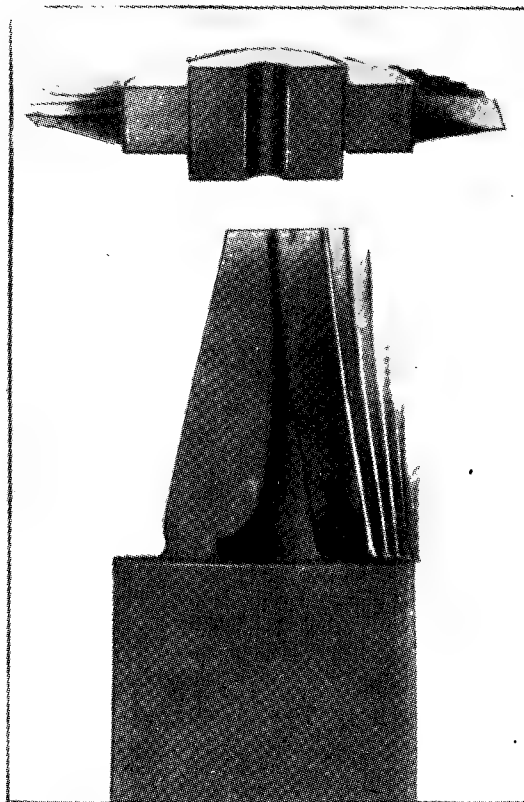
20.9. Конкурирующие системы материалов

Различные системы материалов, способные составить конкуренцию суперсплавам, описаны в гл.19. Основными конкурентами являются интерметаллидные соединения, композиционные материалы системы углерод-углерод и металл-матрица, тугоплавкие металлы и керамика.

Интерметаллидные соединения

В последние годы были активно продолжены исследования сплавов на основе интерметаллидных соединений типа Ti_3Al [15], $TiAl$ и Ni_3Al [16]. Системы Ti_3Al и $TiAl$ могут составить конкуренцию суперсплавам в области температур 600–815°C, а Ni_3Al сплавы конкурентоспособны до 1100°C. В настоящее время представляется, что с точки зрения разработки машиностроительных материалов для газовых турбин

Рис.20.4. Биметаллический турбинный диск, изготовленный с помощью диффузионной сварки. Вверху — поперечный разрез диска в целом. Внизу — место соединения литого обруча, несущего турбинные лопатки, с мелкозернистой порошковой ступицей



самого разного назначения наилучшие перспективы имеют сплавы на основе Ti_3Al . Другие системы более далеки от инженерного применения, однако их исследования необходимо продолжить из-за потенциальной возможности снижения массы и стоимости деталей.

Углерод-углеродные композиционные материалы

Композиционные материалы из сплетенных углеродных волокон, подвергнутые пиролизу после пропитки смолой или другим углеродосодержащим наполнителем, получили известность под названием *углерод-углеродные композиционные материалы* (УУКМ). Покрытые карбидом кремния SiC и пропитанные стеклом УУКМ с успехом применялись для изготовления носового обтекателя и передних кромок плоскостей космического корабля многоразового использования типа "Спейс Шатл." Эти

элементы конструкции во время возвращения корабля с земной орбиты подвергаются кратковременному, но очень интенсивному тепловому воздействию и испытывают сильный локальный перегрев. Так как углерод имеет плотность около $1/5$ от плотности суперсплавов и сохраняет конструкционную прочность до температур $> 2200^\circ C$, то возможность использования УУКМ с покрытиями в газовых турбинах представляется очень привлекательной. Так же как и для тугоплавких металлов, главной проблемой здесь является защита материала от окисления при температурах $> 425^\circ C$. Возможности применения УУКМ с покрытиями полностью определяются современным уровнем развития технологии нанесения покрытий, так же как и в обсужденном выше случае тугоплавких металлов. В настоящее время ведутся активные исследовательские работы по применению УУКМ с покрытиями в газовых турбинах военного назначения. Будущее покажет, насколько успешными окажутся эти попытки.

Тугоплавкие металлы

Прикладное значение имеют сплавы четырех тугоплавких металлов: молибдена, вольфрама, тантала и ниобия. Наиболее интенсивно работы по разработке сплавов на основе этих элементов проводились в период с 1950 по 1965 г. Именно тогда были разработаны многие промышленные сплавы молибдена, ниобия и тантала. Слабым местом этих сплавов было и до сих пор остается недостаточно высокое сопротивление окислению, что, в свою очередь, стимулировало разработку систем защитных покрытий для этих сплавов. Вольфрам, молибден и их сплавы имеют достаточно высокую температуру вязко-хрупкого перехода, однако этот недостаток можно преодолеть с помощью соответствующей механической обработки, понижающей температуру перехода до приемлемых значений. Конструкционные сплавы ниобия и тантала нашли применение в жидко- и твердотопливных ракетных двигателях. В этом случае недостаточная стойкость сплавов к окислению не имеет особого значения, так как они подвергаются лишь относительно кратковременному воздействию высоких температур и происходит это, как правило, на большой высоте, где парциальное давление кислорода очень мало.

Ниобиевые сплавы нашли применение главным образом в газотурбинных двигателях военного назначения, в которых в

течение уже нескольких лет выпускные створки регулируемого сопла изготавливаются из ниобиевого сплава C-103 (паспортный состав Nb-10%Hf-1%Ti) с покрытием из напавленного силицида. Ведутся работы по созданию ниобиевых сплавов с гораздо более высоким сопротивлением окислению, чем у C-103. Весьма вероятно, что ниобиевые сплавы с покрытиями в будущем найдут применение в тех особых случаях, когда локальная температура детали превышает температуру плавления суперсплавов, а ее воздушное охлаждение невозможно.

Экспериментальные роторы турбин из кованого молибденового сплава TZM с силицидным покрытием с успехом проработали в небольшом турбореактивном демонстрационном двигателе фирмы "Williams International" в течение 7 ч при температуре газа 1343°C [17]. Молибденовые сплавы также применяются и в других областях в качестве материалов для высоких температур, например в стекольном производстве и в качестве нагревательных элементов для вакуумных печей. Рассматривается возможность их применения в малоресурсных двигателях реактивных снарядов, но не в газовых турбинах других типов.

Танталовые и вольфрамовые сплавы не используются в газовых турбинах. Этому препятствует их склонность к окислению; кроме того, высокая плотность и относительно высокая стоимость этих металлов и в будущем вряд ли позволит рассматривать их в качестве материалов для газовых турбин, способных конкурировать с суперсплавами.

Керамические материалы

За последнее десятилетие европейские, американские и японские компании добились большого прогресса в разработке, производстве и испытаниях узлов газовых турбин, изготовленных из конструкционных керамических материалов SiC и Si₃N₄. Во многих случаях эти работы обеспечивались значительной правительственной поддержкой. Уже разработаны и показаны две демонстрационных автомобильных газовых турбины типа AGT-100 фирмы "Detroit Diesel Allison" и AGT-101" совместного производства фирм "Garrett" и "Ford" [18]. В процессе реализации программ по созданию демонстрационных двигателей выявилось множество недостатков современных методов изготовления керамических материалов,

что привело к принятию министерством энергетики США специальной программы, направленной на улучшение уровня этих технологий [19]. Лучшие из существующих керамических материалов способны работать без охлаждения при температурах ~1371°C, что намного превышает рабочие температуры суперсплавов. Наиболее серьезный недостаток керамики — совершенно хрупкий характер разрушения — еще не преодолен, однако уже достигнуты значительные успехи в методологии конструирования деталей из этих материалов и улучшена воспроизводимость их свойств. Лишь недавно начались работы по созданию композиционных материалов типа керамика—керамика, характеризующихся псевдопластическим характером разрушения и способных расширить области инженерного применения керамических материалов.

Технология изготовления керамических материалов уже достигла уровня, обеспечивающего возможность их применения в малоресурсных двигателях реактивных снарядов, а также в небольших автомобильных двигателях. Керамические материалы заслуживают самого внимательного изучения как материалы, вполне способные в будущем конкурировать с суперсплавами.

Выводы

Суперсплавы, являющиеся в настоящее время широко применяемыми и подходящими материалами, вступают во вторую эру "века технологии". Некоторые ключевые тенденции их развития включают:

- 1) использование в качестве легирующего элемента рения для повышения до максимума предела высокотемпературной ползучести;
- 2) разработку сплавов со строго контролируемым содержанием гафния, лантана и иттрия, обладающих высоким сопротивлением окислению и не нуждающихся в защитных покрытиях;
- 3) более широкое применение при изготовлении рабочих и направляющих лопаток турбин направленно-твердеющих и монокристаллических отливок;
- 4) повышение чистоты дисковых сплавов для роторов турбин с целью сведения к минимуму внутренних дефектов в отливках;
- 5) расширение использования изотермической штамповки для создания однородной зернистой структуры дисков;
- 6) более широкое применение дисковых сплавов, полученных из предварительно легированных порошков;
- 7) более широкое применение литых роторов турбины с мелкозернистой структурой, уплотненных методом горячего изостатического прессования;
- 8) разработку и широкое применение гибридных деталей, изготовленных диффузионным соединением двух или более разнородных частей в единое целое.

Со временем возрастет конкуренция со стороны керамических материалов и интерметаллидных сплавов, которые найдут специфические области применения,

в первую очередь в малоресурсных двигателях. Использование тугоплавких металлов с покрытиями будет достаточно ограничено, тогда как углерод-углеродные композиционные материалы могут найти специфическое военное применение.

Хотя конкурирующие материалы и смогут потеснить суперсплавы в некоторых случаях, все же упрочняемые выделениями γ' -фазы никелевые суперсплавы и в будущем останутся основным материалом для промышленных газовых турбин вследствие неоднократно доказанной возможности изготовления из них деталей любого размера методами литья, штамповки и порошковой металлургии.

Две проблемы, уже обсуждавшиеся ранее [20], до сих пор остаются нерешенными и, по-видимому, останутся таковыми и в девяностые годы. Это, во-первых, необходимость достижения соответствия металлургических методов производства суперсплавов современным требованиям по расширению сферы их применения и, во-вторых, отсутствие каких-либо иных, кроме суперсплавов, систем металлических материалов, обладающих подобной комбинацией температуры плавления, коррозионной стойкости и наличия внутренних выделений с обратной растворимостью, необходимой для аккомодации температурных колебаний.

Несмотря на постоянную конкуренцию со стороны некоторых металлических и неметаллических систем, суперсплавы и в будущем останутся основным материалом для газотурбинных двигателей.

Приложение А. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Роберт Л. Дрешфилд и Т.П.Гэбб
(Robert L. Dreshfield and T.P.Gabb, NASA Lewis Research Center, Cleveland, Ohio)

В приложение включены тройные и многокомпонентные полярные фазовые диаграммы систем, представляющие интерес с точки зрения химического состава суперсплавов (рис. А.1-А.19). Для экономии места диаграмма системы Ni-Fe-Co, обладающей в представляющей интерес области полной взаимной растворимостью, не приведена. Диаграммы воспроизведены по оригинальным источникам; концентрация компонентов, следуя оригиналам, выражена в атомных или процентах по массе; г.д.к. фаза (Ni, Co, и Fe) обозначена как γ .

Приведенные полярные диаграммы (рис. А.20, А.21), дающие представление о диаграммах Симса [1], позволяют наглядно представить известные или ожидаемые области существования интерметаллических фаз. Они особенно полезны для оценки фазовой стабильности сплавов конкретного состава. Более полную подборку полярных диаграмм и подробную их интерпретацию можно найти в работе Симса и Хагеля [1].

Диаграммы для системы Ni-Al-Cr заимствованы из работы Тейлора и Флойда [2]. Недавно вышедший обзор [3] в основном подтверждают приведенные здесь диаграммы.

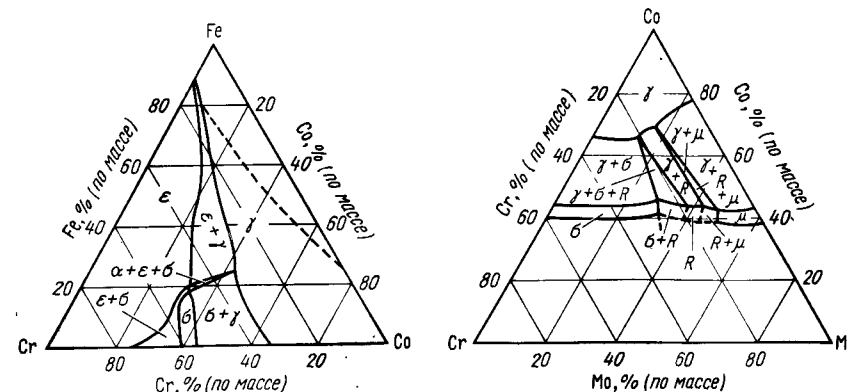


Рис.А.1. Система Co—Cr—Fe при 1200 °C [4]

Рис.А.2. Система Co—Cr—Mo при 1200 °C [5]

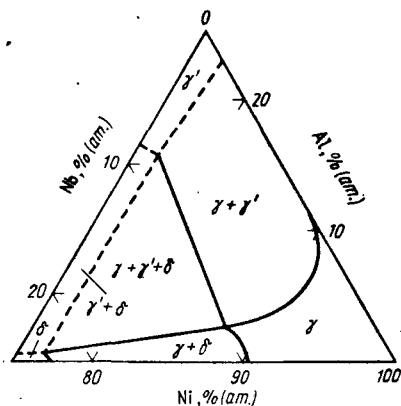


Рис.А.3. Система Ni—Al—Nb при 750 °C [6]

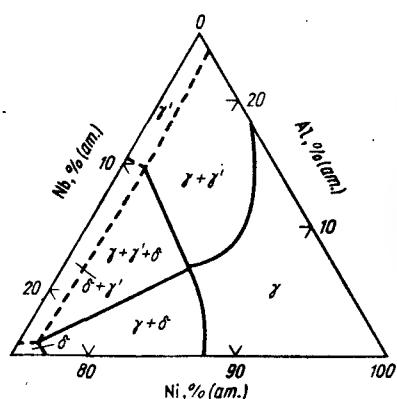


Рис.А.4. Система Ni—Al—Nb при 1200 °C [6]

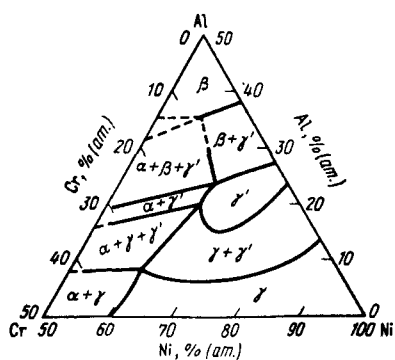


Рис.А.5. Система Ni—Al—Cr при 850 °C [2]

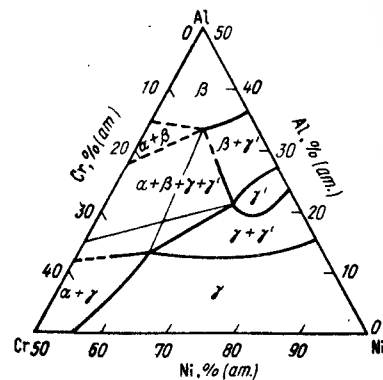


Рис.А.6. Система Ni—Al—Cr при 1000 °C [2]

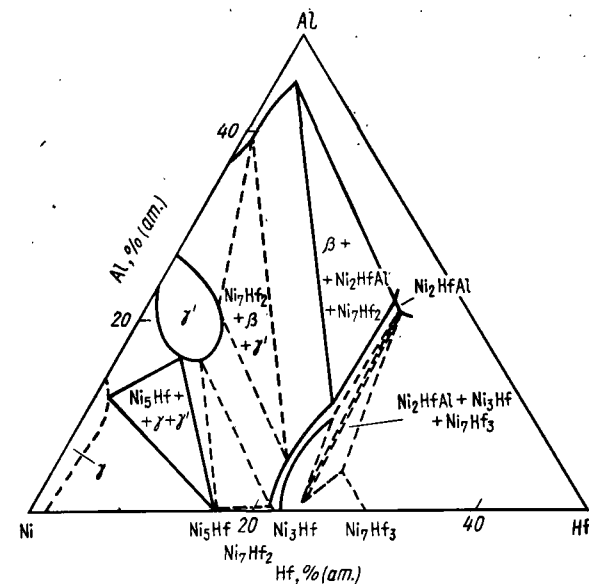


Рис.А.7. Система Ni—Al—Hf при 1000 °C [7]

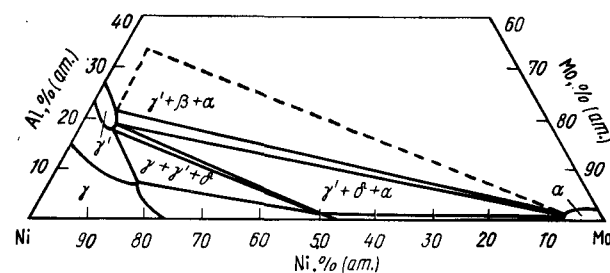


Рис.А.8. Система Ni—Al—Mo при 1038 °C [8]

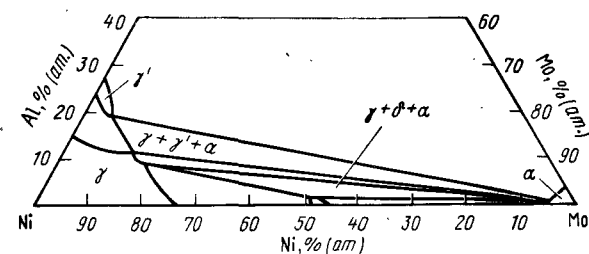


Рис.А.9. Система Ni—Al—Mo при 1170 °C [8]

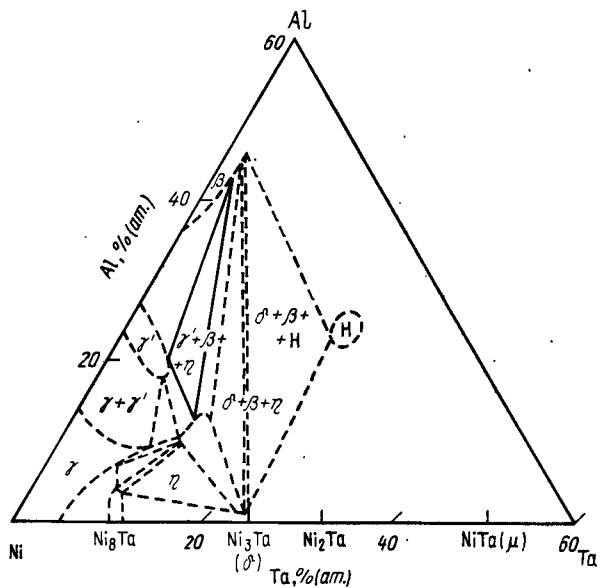


Рис.А.10. Система Ni—Al—Ta при 1000 °C [9]

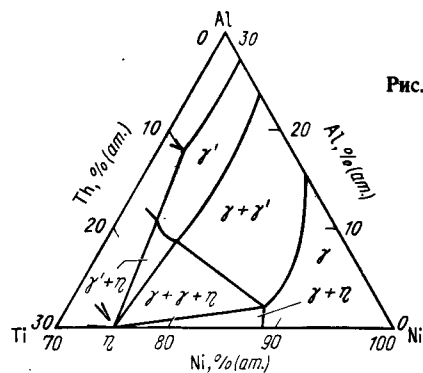


Рис.А.11. Система Ni—Al—Ti при 1000 °C [10]

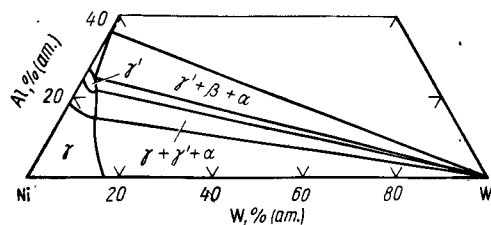


Рис.А.12. Система Ni—Al—W при 1250 °C [11]

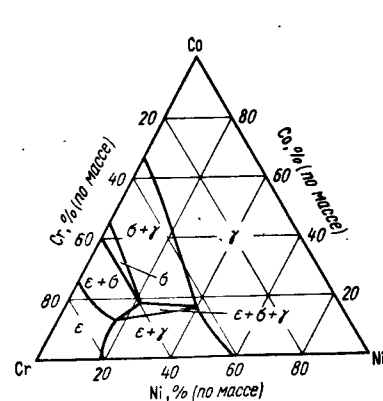


Рис.А.13. Система Ni—Co—Cr при 1200 °C [12]

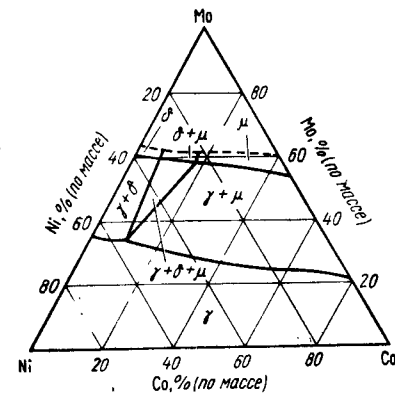


Рис.А.14. Система Ni—Co—Mo при 1200 °C [5]

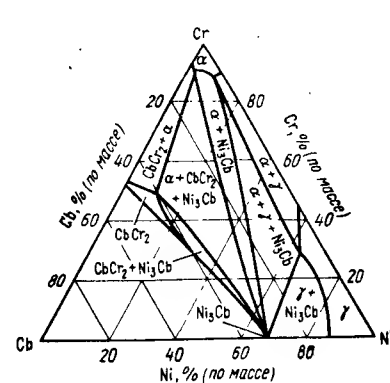


Рис.А.15. Система Ni—Cr—Cb при 1100 °C [13]

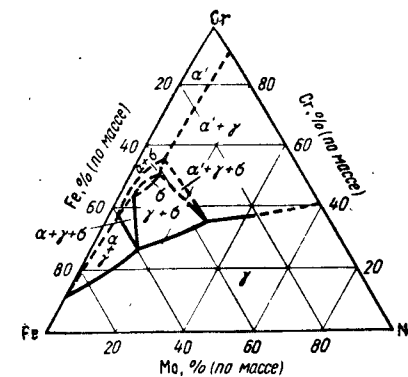


Рис.А.16. Система Ni—Cr—Fe при 900 °C [14]

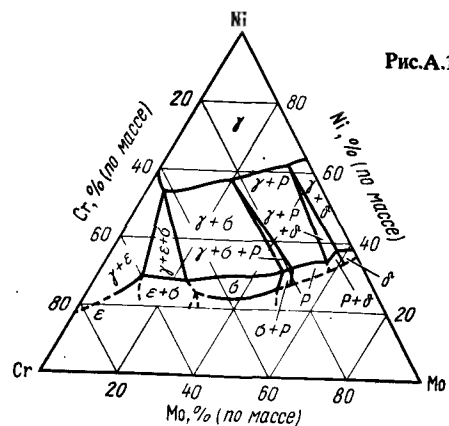


Рис.А.17. Система Ni—Cr—Mo при 1200 °C [15]

Рис.А.18. Система Ni—Cr—Ti при 1000 °C [15]

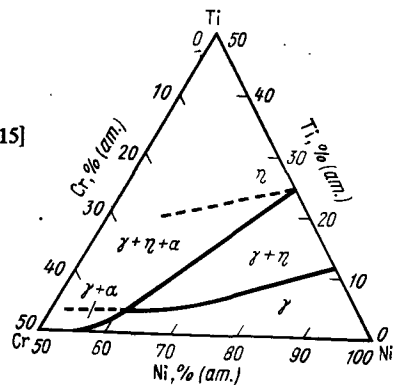


Рис.А.19. Система Ni—Cr—W при 1200 °C [16]

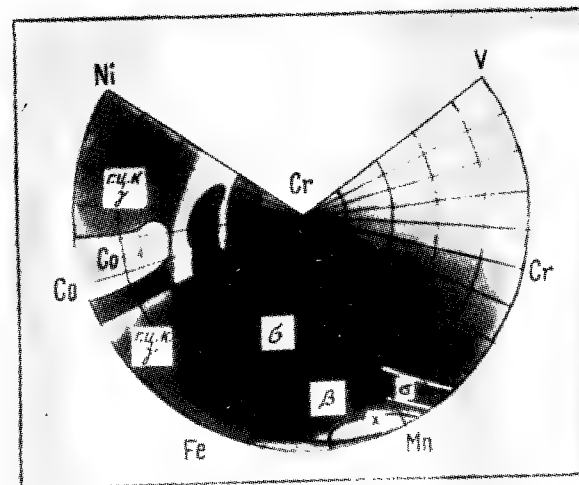
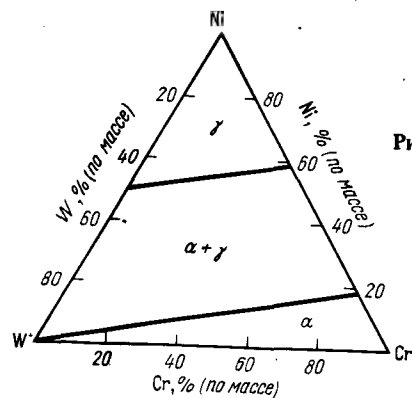


Рис.А.20. Диаграмма состояния Cr с элементами первого длинного периода периодической системы. Полярные координаты [1]

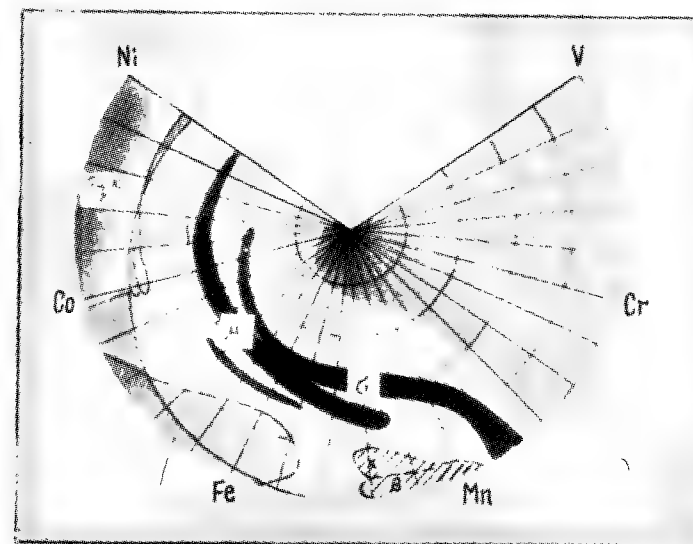


Рис.А.21. Диаграмма состояния Mo с элементами первого длинного периода. Полярные координаты [1]

Приложение Б. СВОЙСТВА СУПЕРСПЛАВОВ

Т.П.Гэбб и Р.Л.Дрешфилд
(T.P.Gabb and Robert L. Dreshfield. NASA Lewis Research Center, Cleveland, Ohio)

Здесь приведены данные по химическому составу, длительной прочности, механическим свойствам при растяжении и физическим свойствам некоторых суперсплавов. Это либо наиболее распространенные, либо недавно созданные перспективные суперсплавы на основе никеля, кобальта и железа, ожидающие внедрения. Приведены номинальные значения параметров для прошедших обычную для данного материала обработку. Механические свойства материалов, полученных направленной кристаллизацией и имеющих преимущественно ориентированную структуру, характеризуют, если это не оговорено особо, свойства в продольном направлении. Как отмечалось в самой книге, механические свойства некоторых сплавов могут существенно изменяться после термической или термо-механической обработки. В этом случае приведенные данные не следует использовать для инженерных расчетов, они скорее будут полезны для изучения и сравнения сплавов.

Отдельно приведены графики длительной прочности при 1000-ч испытаниях сплавов, относящихся к разным классам (рис. Б.1-Б.3). Для сохранения разборчивости на каждом из рисунков приведены графики не всех табулированных сплавов, однако их поведение можно представить по графикам сплавов с близкими свойствами.

Разброс значений физических свойств (динамические модули упругости и коэффициенты термического расширения) сплавов, входящих в одну группу, невелик, в связи с чем для каждой группы сплавов приведены усредненные величины данных параметров.

Т а б л и ц а Б.1. Номинальный химический состав и плотность литых сплавов на основе никеля и кобальта

Сплав	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Fe	Mn	Si	C	B	Zr	Др.	Плотность, г/см ³
Сплавы на основе вольфрама																	
Alloy 713C	74	12,5	0,0	4,2	0,0	0,0	2,0	6,1	0,8	0,0	0,0	0,0	0,12	0,012	0,10	—	7,9
Alloy 713LC	75	12,0	0,0	4,5	0,0	0,0	2,0	5,9	0,6	0,0	0,0	0,0	0,05	0,010	0,10	—	8,0
B-1900	64	8,0	10,0	6,0	0,0	4,0	0,0	6,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,10	0,015	0,10	—	8,2
C-1023	58	15,5	10,0	8,5	0,0	0,0	0,0	4,2	3,6	0,0	0,0	0,0	0,16	0,006	0,00	—	—
CMSX-2	66	8,0	4,6	0,6	7,9	5,8	0,0	5,6	0,9	0,0	0,0	0,0	0,00	0,000	0,00	—	8,6
GMR-235	63	15,5	0,0	5,3	0,0	0,0	0,0	3,0	2,0	10,0	0,3	0,6	0,15	0,060	0,00	—	8,0
IN-100	60	10,0	15,0	3,0	0,0	0,0	0,0	5,5	4,7	0,0	0,0	0,0	0,18	0,014	0,06	1,0V	7,7
IN-731	67	9,5	10,0	2,5	0,0	0,0	0,0	5,5	4,6	0,0	0,0	0,0	0,18	0,015	0,06	1,0V	8,0
IN-738LC	61	16,0	8,5	1,7	2,6	1,7	0,9	3,4	3,4	0,0	0,0	0,0	0,11	0,010	0,05	—	7,7
IN-939	48	22,5	19,0	0,0	2,0	1,4	1,0	1,9	3,7	0,0	0,0	0,0	0,15	0,009	0,09	—	8,1
IN-792	61	12,4	9,0	1,9	3,8	3,9	0,0	3,1	4,5	0,0	0,0	0,0	0,12	0,020	0,10	—	8,2
M22	71	5,7	0,0	2,0	11,0	3,0	0,0	6,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,13	0,000	0,60	—	8,3
MM-002 (RR-7080)	61	9,0	10,0	0,0	10,0	2,5	0,0	5,5	1,5	0,0	0,0	0,0	0,14	0,015	0,05	1,5Hf	8,6
MM-004 (IN-713+Hf)	74	12,0	0,0	4,5	0,0	0,0	2,0	5,9	0,6	0,0	0,0	0,0	0,05	0,015	0,05	1,3Hf	—
MM-005 (Rene 125+Hf)	59	8,5	10,0	2,0	8,0	3,8	0,0	4,8	2,5	0,0	0,0	0,0	0,11	0,015	0,05	1,4Hf	8,5
MM-006 (MAR-M 246+Hf)	63	9,0	10,0	2,5	10,0	1,5	0,0	5,5	1,5	0,0	0,0	0,0	0,14	0,015	0,05	1,8Hf	8,6

Сплав	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Fe	Mn	Si	C	B	Zr	Др.	Плотность, г/см ³
MM-009 (MAR-M 200+HF)	59	9,0	10,0	0,0	12,5	0,0	1,0	5,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,015	0,05	1,8Hf	8,6
MM-0011 (MAR-M 247)	60	8,3	10,0	0,7	10,0	3,0	0,0	5,5	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,015	0,05	1,5Hf	8,5
MAR-M 421	61	15,8	9,5	2,0	3,8	0,0	2,0	4,3	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,015	0,05		8,1
PWA 1480	63	10,0	5,0	0,0	4,0	12,0	0,0	5,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,00		8,7
Rene 77	58	14,6	15,0	4,2	0,0	0,0	0,0	4,3	3,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,016	0,04		7,9
Rene 80	60	14,0	9,5	4,0	4,0	0,0	0,0	3,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,015	0,03		8,2
SEL	51	15,0	22,0	4,5	0,0	0,0	0,0	4,4	2,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,015	0,00		8,0
SEL-15	58	11,0	14,5	6,5	1,5	0,0	0,5	5,4	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,015	0,00		8,0
SRR-99	66	9,0	5,0	0,0	9,5	2,9	0,7	5,5	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,00	0,4Hf, 0,5Re	8,5
TRW-NASA VIA	61	6,1	7,5	2,0	5,8	9,0	0,5	5,4	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,020	0,13	0,5V	8,8
Udimet 500	52	18,0	19,0	4,2	0,0	0,0	0,0	3,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,007	0,05		8,0
UDM56	64	16,0	5,0	1,5	6,0	0,0	0,0	4,5	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,070	0,03		8,2
Сплавы на основе кобальта																	
FSX-414	10	29,0	52,0	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,010	0,00		8,3
MAR-M 302	0	21,5	58,0	0,0	10,0	9,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,005	0,20		9,2
MAR-M 509	10	23,5	55,0	0,0	7,0	3,5	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,50		8,9
WI-52	0	21,0	63,0	0,0	11,0	0,0	2,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,3	0,3	0,45	0,00		8,9
X-40/X-45	10	25,5	54,0	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,7	0,50	0,00		8,6

Таблица Б.2. Временное сопротивление литых никелевых и кобальтовых суперсплавов и коэффициент термического расширения никелевых, кобальтовых и железных суперсплавов

Временное сопротивление, МПа, при T, °C						
Литой сплав	21	650	760	870	980	Термообработка перед испытанием
1	2	3	4	5	6	7
Никелевые сплавы						
1 Alloy 713C	850	870	940	725	470	В литом состоянии
2 Alloy 713LC	895	1080	955	750	470	—"—"
3 B-1900	975	1015	955	795	550	—"—"
4CMSX-2a	1185	—	1295	1020	—	1315° C/3ч/3ГПГ+ 980 °C/5ч/ОВ+870 °C/20ч/ОВ
5 GMR-235	710	660	—	—	—	В литом состоянии
6 IN-100	1015	1110	1070	885	565	—"—"
7 IN-731	835	895	915	750	525	—"—"
8 IN-738LC	1035	—	—	—	—	1120 °C/2/ОВГ+840 °C/24/ОВ
9 IN-792	1170	1090	990	840	—	—"—"
10IN-939	1050	985	915	640	325	1160 °C/4/БОВГ+1000 °C/6/БОВ+ 900 °C/24/ОВ+700 °C/16/ОВ
11 Inconel 718 Cast	1025	885	—	—	—	1090 °C/1-2/ОВ+925 °C/1/3МГ+ 720 °C/8/МОГ+620 °C/8/ОВ
12 M-22	730	835	910	885	545	В литом состоянии
13 MM-002	1035	1070	1035	825	550	870 °C/20/ОВ
14 MM-004	1000	1000	895	655	380	В литом состоянии
15 MM-005	1070	1070	1070	860	550	—
16 MM-006	1105	1070	1070	860	565	840 °C/50/ОВ
17 MM-009	1035	1070	1035	825	540	870 °C/50/ОВ
18 MM-0011	1035	1070	1070	825	550	840 °C/50/ОВ
19 MM-0011 ^Б	1085	—	1135	950	—	1230 °C/2/3ГП+980 °C/5/ОВ+ 870 °C/20/ОВ
20 MM-0011 ^В	850	895	905	850	595	1220 °C/2/3ГП+980 °C/5/ОВ+ 870 °C/20/ОВ
21 MAR-M 421	1080	965	955	750	380	1150 °C/2+1065 °C/4+ 760 °C/16
22 PWA 1480 ^а	—	1140	1130	995	685	1290 °C/4/ОВ+1080 °C/4/ОВ+ 870 °C/32/ОВ
23 René 77	1020	1050	940	—	—	1160 °C/4/ОВ+1080 °C/4/ОВ+ 925 °C/24/ОВ+760 °C/16/ОВ
24 René 80	1030	1030	995	705	—	1220 °C/2/ГЗ+1090 °C/4/ГЗГ+ 1050 °C/4/ОПГ+840 °C/16/ОВ
25 SEL	1020	910	875	—	—	760 °C/16/ОВ
26 SEL-15	1060	1100	1090	840	—	760 °C/4/ОВ
27 TRW-NASA VIA1050	—	1140	1100	870	595	В литом состоянии
28 U-500	930	885	855	662	130	1150 °C/4/ОВ+1080 °C/4/ОВ+ 760 °C/16/ОВ
29 UDM 56	945	950	945	710	—	1160 °C/2/ОВ+870 °C/16/ОВ

Продолжение табл. Б.2

1	2	3	4	5	6	7
Кобальтовые сплавы						
1 FSX-414	740	485	400	310	—	1150 °C/4/ОП+980 °C/4/ОП+540 °C/ОВ
2 MAR-M 302	930	785	705	450	275	В литом состоянии
3 MAR-M 509	785	560	600	350	205	— " — "
4 WI-52	750	740	605	415	275	— " — "
5 X-40/X-45	745	515	485	325	200	— " — "
Средний коэффициент термического расширения, 10 ⁶ /°C, в интервале температур от 21 до T, °C						
	540	650	760	870	980	
Типичное значение для суперсплавов на основе Ni	14,22	14,58	15,12	15,84	16,56	
Типичное значение для суперсплавов на основе Co	14,76	15,30	15,84	16,20	16,56	
Типичное значение для суперсплавов на основе Fe	16,74	17,10	17,82	18,00	18,18	

^a Монокристалл [001]. ^б Направленно затвердевший, в продольном направлении. ^в Направленно затвердевший, в поперечном направлении. ГЗП — закалка в газовой среде в печи; ОВ — охлаждение на воздухе; БОВ — быстрое охлаждение на воздухе; МО — медленное охлаждение; ГЗ — закалка в гелии; ОП — охлаждение с печью; ЗМ — закалка в масло.

Таблица Б.3. Предел текучести и удлинение до разрушения при растяжении литых никелевых и кобальтовых суперсплавов и динамические модули упругости никелевых, железных и кобальтовых суперсплавов

Литой сплав	$\sigma_{0,2}$, МПа, при T, °C					Удлинение до разрушения, % при T, °C				
	21	650	760	870	980	21	650	760	870	980
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Никелевые сплавы										
1 Alloy 713C	740	720	745	495	305	8	7	6	14	20
2 Alloy 713LC	750	785	760	580	285	15	11	11	12	22
3 B-1900	830	925	810	695	415	8	6	4	4	7
4 CMSX-2 ^a	1135	—	1245	860	—	10	—	17	20	—
5 GMR-235	640	565	—	—	295	3	3	—	—	18
6 IN-100	850	890	860	695	370	9	6	7	6	6
7 IN-731	725	745	775	610	360	7	5	5	4	7
8 IN-738LC	895	—	—	—	—	7	—	—	—	—
9 IN-792	1060	—	995	665	—	4	7	4	8	—
10 IN-939	800	695	635	400	205	5	7	7	18	25
11 Inconel 718 Cast	840	715	—	—	—	9	9	—	—	—
12 M-22	685	765	775	675	360	6	5	5	5	6
13 MM-002	825	825	860	550	345	7	7	5	7	12
14 MM-004	760	760	620	415	240	11	10	6	15	20
15 MM-005	825	825	860	550	345	5	7	5	7	12
16 MM-006	860	860	860	550	345	6	7	7	10	14
17 MM-009	825	825	860	550	345	5	5	5	7	10
18 MM-0011	825	860	860	550	345	8	7	7	6	10
19 MM-0011 ^б	855	—	925	710	—	12	—	9	13	—
20 MM-0011 ^в	730	760	765	740	460	12	11	9	13	27
21 MAR-M 421	895	860	830	550	250	5	4	3	6	6
22 PWA 1480 ^a	895	910	905	730	495	4	6	8	12	20
23 René 77	795	720	690	—	—	7	12	—	—	—
24 René 80	855	725	720	530	—	5	8	10	12	—
25 SEL	905	795	795	—	—	6	8	7	—	—
26 SEL-15	895	865	815	640	—	9	6	5	6	—
27 TRW-NASA VIA	940	945	945	775	—	4	4	5	3	—
28 U-500	815	705	705	600	—	13	18	9	9	—
29 UDM 56	850	745	725	525	—	3	4	5	5	—
Кобальтовые сплавы										
1 FSX-414	440	215	195	165	—	11	15	18	23	—
2 MAR-M 302	690	485	450	290	165	3	3	3	8	16
3 MAR-M 509	585	380	345	290	165	5	5	5	10	16
4 WI-52	585	400	345	275	195	5	8	9	11	20
5 X-40/X-45	525	260	—	—	—	9	12	10	16	31

Продолжение табл. Б.3

Динамические модули упругости, ГПа, при T, °C						
	21	540	650	760	870	980
1 Типичные значения для равноосных суперсплавов на основе Ni	199	179	172	165	156	145
2 Типичные значения для направленно-затвердевших (в продольном направлении) и монокристаллических [001] суперсплавов на основе Ni	128	110	105	99	93	87
3 Типичные значения для суперсплавов на основе Co	225	—	178	165	155	137
4 Типичные значения для суперсплавов на основе Fe	202	166	151	—	—	—

^a Монокристалл [001]. ^б Направленно-затвердевшие суперсплавы; в продольном направлении. ^в Направленно-затвердевшие суперсплавы; в поперечном направлении.

Таблица Б.4. Длительная прочность на базе 1000 часов никелевых и кобальтовых литых суперсплавов

Литой сплав	Длительная прочность на базе 1000 ч, МПа, при T, °C			
	760	870	980	1090
1	2	3	4	5
Никелевые сплавы				
Alloy 713C	450	195	90	—
Alloy 713LC	415	205	90	—
B-1900	—	255	105	35
CMSX-2 ^a	—	345	170	90
GMR-235	—	180	75	—
IN-100	515	255	105	—
IN-731	—	—	105	—
IN-738LC	—	—	85	—
IN-792	545	260	105	—
IN-939	425	195	60	—
M-22	545	285	130	40
MM-002	565	305	125	—

1	2	3	4	5
MM-004	485	205	90	—
MM-005	565	305	115	—
MM-006	585	305	125	—
MM-009	585	305	125	—
MM-0011	585	305	125	—
MM-0011 ^б	650	325	125	—
MAR-M 421	455	220	105	—
PWA 1480 ^a	680	335	145	65
René 77	—	220	60	—
René 80	—	240	105	—
SEL	—	170	50	—
SEL-15	—	295	75	—
TRW-NASA	—	—	—	—
VIA	585	305	140	—
U-500	345	165	—	—
UDM 56	505	270	125	—

Кобальтовые сплавы

FSX-414	165	85	35	—
MAR-M 302	—	140	70	20
MAR-M 509	275	140	85	35
WI-52	—	145	70	—
X-40/X-45	230	110	70	—

^a Монокристалл [001]. ^б Направленно-затвердевший, в продольном направлении.

Таблица Б.5. Номинальный химический состав и плотность деформируемых никелевых, кобальтовых и железных сплавов

Сплав	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Fe	Mn	Si	C	B	Zr	Др.	Плотность, г/см ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Никелевые сплавы																	
Astroloy	55,8	15,0	17,0	5,3	0,0	0,0	0,0	4,0	3,5	0,0	0,0	0,0	0,06	0,030	0,00		7,9
Cabot 214	75,0	16,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5	0,0	2,5	0,0	0,0	0,00	0,000	0,00	0,01Y	8,1
D-979	45,0	15,0	0,0	4,0	0,0	0,0	0,0	1,0	3,0	27,0	0,3	0,2	0,05	0,010	0,00		8,2
Hastelloy C-22	51,6	21,5	2,5	13,5	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,5	1,0	0,1	0,01	0,000	0,00	0,3V	8,7
Hastelloy C-276	0,0	15,5	2,5	16,0	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	5,5	1,0	0,1	0,01	0,000	0,00	0,3V	8,9
Hastelloy G-30	42,7	29,5	2,0	5,5	2,5	0,0	0,8	0,0	0,0	15,0	1,0	1,0	0,03	0,000	0,00	2,0Cu	8,2
Hastelloy S	67,0	15,5	0,0	14,5	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	1,0	0,5	0,4	0,00	0,009	0,00	0,05La	8,8
Hastelloy X	47,0	22,0	1,5	9,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	18,5	0,5	0,5	0,10	0,000	0,00		8,2
Haynes 230	57,0	22,0	0,0	2,0	14,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,5	0,4	0,10	0,000	0,00	0,02La	8,8
IN-100																	
GATORIZE	55,8	12,4	18,5	3,2	0,0	0,0	0,0	5,0	4,3	0,0	0,0	0,0	0,07	0,020	0,06	0,8V	8,1
Inconel 600	76,0	15,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,0	0,5	0,2	0,08	0,000	0,00		8,4
Inconel 601	60,5	23,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,0	14,1	0,5	0,2	0,05	0,000	0,00		8,1
Inconel 617	54,0	22,0	12,5	9,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,07	0,000	0,00		8,4
Inconel 625	61,0	21,5	0,0	9,0	0,0	0,0	3,6	0,2	0,2	2,5	0,2	0,2	0,05	0,000	0,00		8,4
Inconel 706	41,5	16,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9	0,2	1,8	40,0	0,2	0,2	0,03	0,000	0,00		8,1
Inconel 718	42,5	19,0	0,0	3,0	0,0	0,0	5,1	0,5	0,9	18,5	0,2	0,2	0,04	0,000	0,00		8,2
Inconel MA 754	78,0	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,5	0,0	0,0	0,0	0,05	0,000	0,00	0,6Y ₂ O ₃	8,3

Продолжение табл. Б.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Inconel MA 6000	69,0	15,0	0,0	2,0	4,0	2,0	0,0	4,5	2,5	0,0	0,0	0,0	0,05	0,010	0,15	2,5Y ₂ O ₃	8,1
Inconel X750	73,0	15,5	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,7	2,5	7,0	0,5	0,2	0,04	0,000	0,00	—	8,3
M-252	55,0	20,0	10,0	10,0	0,0	0,0	0,0	1,0	2,6	0,0	0,5	0,5	0,15	0,005	0,00	—	8,3
Nimonic 75	76,0	19,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	3,0	0,3	0,3	0,10	0,000	0,00	—	8,4
Nimonic 80A	76,0	19,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	2,4	0,0	0,3	0,3	0,06	0,003	0,06	—	8,2
Nimonic 90	59,0	19,5	16,5	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	2,5	0,0	0,3	0,3	0,07	0,003	0,06	—	8,2
Nimonic 105	53,0	15,0	20,0	5,0	0,0	0,0	0,0	4,7	1,2	0,0	0,3	0,3	0,13	0,005	0,10	—	8,0
Nimonic 115	60,0	14,3	13,2	0,0	0,0	0,0	0,0	4,9	3,7	0,0	0,0	0,0	0,15	0,160	0,04	—	7,9
Nimonic 263	51,0	20,0	20,0	5,9	0,0	0,0	0,0	0,5	2,1	0,0	0,4	0,3	0,06	0,001	0,02	—	8,4
Nimonic PE.16	43,0	16,5	1,0	1,1	0,0	0,0	0,0	1,2	1,2	33,0	0,1	0,1	0,05	0,020	0,00	—	8,0
Nimonic PK.33	56,0	18,5	14,0	7,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	0,3	0,1	0,1	0,05	0,030	0,00	—	8,2
René 41	55,0	19,0	11,0	10,0	0,0	0,0	0,0	1,5	3,1	0,0	0,0	0,0	0,09	0,005	0,00	—	8,3
René 95	61,0	14,0	8,0	3,5	3,5	0,0	3,5	3,5	2,5	0,0	0,0	0,0	0,15	0,010	0,05	—	8,2
TD Nickel	98,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,000	0,00	2,0ThO ₂	8,9
Udimet 500	54,0	18,0	18,5	4,0	0,0	0,0	0,0	2,9	2,9	0,0	0,0	0,0	0,08	0,006	0,05	—	8,0
Udimet 520	57,0	19,0	12,0	6,0	1,0	0,0	0,0	2,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,05	0,005	0,00	—	8,1
Udimet 700	55,0	15,0	17,0	5,0	0,0	0,0	0,0	4,0	3,5	0,0	0,0	0,0	0,06	0,030	0,00	—	7,9
Udimet 710	55,0	18,0	15,0	3,0	1,5	0,0	0,0	2,5	5,0	0,0	0,0	0,0	0,07	0,020	0,00	—	8,1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Udimet																	
720	55,0	17,9	14,7	3,0	1,3	0,0	0,0	2,5	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,03	0,03	0,03	8,1
Unitemp																	
AF2-1DA	59,0	12,0	10,0	3,0	6,0	1,5	0,0	4,6	3,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,35	0,014	0,10	8,3
Unitemp																	
AF2-1DA6	60,0	12,0	10,0	2,7	6,5	1,5	0,0	4,0	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,04	0,015	0,10	8,3
Waspaloy	58,0	19,5	13,5	4,3	0,0	0,0	0,0	1,3	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,08	0,006	0,00	8,2
Кобальтовые сплавы																	
Haynes																	
188	22,0	22,0	39,0	0,0	14,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0	0,10	0,000	0,00	9,1
L-605	10,0	20,0	52,9	0,0	15,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,05	0,000	0,00	9,1
MAR-M 918	20,0	20,0	52,5	0,0	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,05	0,000	0,10	8,9
MP35N	35,0	20,0	35,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,000	0,00	8,4
MP159	25,0	19,0	35,7	7,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,2	3,0	9,0	0,0	0,0	0,00	0,000	0,00	8,3
Железные сплавы																	
A-286	26,0	15,0	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,2	2,0	54,0	1,3	0,5	0,05	0,015	0,00	—	7,9
Disalloy	26,0	13,5	0,0	2,7	0,0	0,0	0,0	0,1	1,7	54,0	0,9	0,8	0,04	0,015	0,00	—	8,0
Haynes																0,2N,	
556	20,0	22,0	20,0	3,0	2,5	0,9	0,1	0,3	0,0	29,0	1,5	0,4	0,10	0,000	0,00	0,02La	8,3
Alloy 901	42,5	12,5	0,0	5,7	0,0	0,0	0,0	0,2	2,8	36,0	0,1	0,1	0,05	0,015	0,00	—	8,2
Incoloy																	
903	38,0	0,0	15,0	0,0	0,0	0,0	3,0	0,7	1,4	41,0	0,0	0,0	0,00	0,000	0,00	—	8,1
Incoloy																	
909	38,0	0,0	13,0	0,0	0,0	0,0	4,7	0,0	1,5	42,0	0,0	0,4	0,01	0,001	0,00	—	8,2
Incoloy																	
MA 956	0,0	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5	0,5	74,0	0,0	0,0	0,00	0,000	0,00	0,5Y ₂ O ₃	7,2
N-155	20,0	21,0	20,0	3,0	2,5	0,0	1,0	0,0	0,0	30,0	1,5	0,5	0,15	0,000	0,00	0,15N	8,2
V-57	27,0	14,8	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,3	3,0	52,0	0,3	0,7	0,08	0,010	0,00	—	7,9

Таблица Б.6. Временное сопротивление деформируемых никельсв, кобальтовых и железных суперсплавов

Деформируемый сплав		Временное сопротивление, МПа, при T, °C								Обработка материала
		Вид								
1	2	3	4	5	6	7	8			
1 Astroloy	Пруток	1415	1240	1310	1160	775		1093 °C/4ч/3М+870 °C/8/ OB+980 °C/4/OB+650 °C/24/ OB+760 °C/8/OB		
2 Cabot		915	715	675	560	440		1121 °C		
3 D-979	Пруток	1410	1295	1105	720	345		1040 °C/1/3М+843 °C/6/OB +704 °C/16/OB		
4 Hastelloy C-22	Лист	800	625	585	525	—		1121 °C/БЗ		
5 Hastelloy G-30	Лист	690	490	—	—	—		1177 °C/БВВБ3		
6 Hastelloy S	Пруток	845	775	720	575	340		1065 °C/OB		
7 Hastelloy X	Лист	785	650	570	435	255		1177 °C/1/БОВ		
8 Haynes 230		870	720	675	575	385		1232 °C/OB		
9 IN-100 Gat.	Пруток	1580	1500	1380	1095			1121 °C/2/OB		
10 Inconel 600	Пруток	660	560	450	260	140		1150 °C/1/OB		
11 Inconel 601	Лист	740	725	525	290	160		1177 °C/OB		
12 Inconel 617	Пруток	740	580	565	440	275		1177 °C/0,2/OB		
13 Inconel 617	Лист	770	590	590	470	310		1150 °C/1/3В		
14 Inconel 625	Пруток	965	910	835	550	275		980 °C/1/OB+840 °C/3/OB+		
15 Inconel 706	Пруток	1310	1145	1035	725	—		720 °C/8/ОП+620 °C/8/OB		
16 Inconel 718	Пруток	1435	1275	1228	950	340		980 °C/1/OB+720 °C/8/ОП+		
17 Inconel 718	Пруток	1532	1350	1235	—	—		620 °C/18/OB		
Dir. Age								720 °C/8/MO+620 °C/8/OB		
18 Inconel 718	Пруток	1350	1200	1130	—	—		925 °C/1/OB+720 °C/8/MO+		
Super								620 °C/8/OB		
19 Inconel MA 754	Пруток (прод.)	965	760	600	345	250		1315 °C/1/OB		

1	2	3	4	5	6	7	8
20 Inconel MA 6000	Пруток (прод.)	1295	1155	1090	975	740	1232 °C/0,5/ОВ+954 °C/2/ ОВ+840 °C/24/ОВ
21 Inconel X750	Пруток	1200	1050	940	—	—	1150 °C/2/ОВ+840 °C/24/ОВ+ 1300 °C/20/ОВ
22 M-252	Пруток	1240	1230	1160	945	510	1040 °C/4/ОВ+760 °C/16/ОВ
23 Nimonic 75	Пруток	745	675	540	310	150	1050 °C/1/ОВ
24 Nimonic 80A	Пруток	1000	875	795	600	310	1080 °C/8/ОВ+704 °C/16/ОВ
25 Nimonic 90	Пруток	1235	1075	940	655	330	1080 °C/8/ОВ+704 °C/16/ОВ
26 Nimonic 105	Пруток	1180	1130	1095	930	660	1150 °C/4/ОВ+1060 °C/16/ОВ
27 Nimonic 115	Пруток	1240	1090	1125	1085	830	850 °C/16/ОВ
28 Nimonic 263	Лист	970	800	770	650	280	1190 °C/1,5/ОВ +1100 °C/6/ОВ
29 Nimonic PE.16	Пруток	885	740	660	510	215	1150 °C/0,2/3В+800 °C/8/ОВ
30 Nimonic PK.33	Лист	1180	1000	1000	885	510	1040 °C/4/ОВ+800 °C/2/ОВ+ 700 °C/16/ОВ
31 René 41	Пруток	1420	1400	1340	1105	620	1100-1115 °C/0,25/ОВ
32 René 95	Пруток	1620	1550	1460	1170	—	+850 °C/4/ОВ
33 TD Nickel	Пруток	690	310	260	230	195	1065 °C/4/ОВ+760 °C/16/ОВ
34 Udimet 500	Пруток	1310	1240	1215	1040	640	900 °C/24/ОВ+1110 °C/1/3М +730 °C/64/ОВ
35 Udimet 520	Пруток	1310	1240	1175	725	515	980-1100 °C/0,25-2/ОВ
36 Udimet 700	Пруток	1410	1275	1240	1035	690	1080 °C/4/ОВ+840 °C/24/ОВ
37 Udimet 710	Пруток	1185	1150	1290	1020	705	1110 °C/4/ОВ+840 °C/24/ОВ
38 Udimet 720	Пруток	1570	—	1455	1455	1150	+840 °C/24/ОВ+760 °C/16/ОВ
39 Unitemp AF2-1DA6	Пруток	1560	1480	1400	1290	—	1110 °C/2/ОВ+1080 °C/4/3М +650 °C/24/ОВ+760 °C/8/ОВ

1	2	3	4	5	6	7	8
40 Waspaloy	Пруток	1275	1170	1115	650	275	1080 °C/4/ОВ+840 °C/24/ОВ +760 °C/16/ОВ
1 Haynes 188	Лист	960	740	710	635	420	1180 °C/1/БОВ
2 L-605	Лист	1005	800	710	455	325	1230 °C/1/БОВ
3 MAR-M 918	Лист	895	—	—	—	—	1190 °C/4/ОВ
4 MP35N	Пруток	2025	—	—	—	—	53 %ХД+565 °C/4/ОВ
5 MP159	Пруток	1895	1565	1540	—	—	48 %ХД+663 °C/4/ОВ
Кобальтовые сплавы							
Железные сплавы							
1 A-286	Пруток	1005	905	720	440	—	980 °C/1/3М+720 °C/16/ОВ
2 Alloy 901	Пруток	1205	1030	960	725	—	1090 °C/2/3В+790 °C/2/ОВ +720 °C/24/ОВ
3 Discaloy	Пруток	1000	865	720	485	—	1010 °C/2/3М+730 °C/20/ОВ +650 °C/20/ОВ
4 Haynes 556	Лист	815	645	590	470	330	1180 °C/ОВ
5 Incoloy 903	Пруток	1310	—	1000	—	—	840 °C/1/3В+720 °C/8/ОП+ 620 °C/8/ОВ
6 Incoloy 909	Пруток	1310	1160	1025	615	—	980 °C/1/3В+720 °C/8/ОП+ 620 °C/8/ОВ
7 Incoloy MA 956	Лист (прод.)	645	370	230	160	125	1300 °C/1/ОВ
8 N-155	Пруток	815	650	545	428	260	1175 °C/1/3В+815 °C/4/ОВ
9 V-57	Пруток	1170	1000	895	620	—	980 °C/2-4/3М+730 °C/16/ОВ

Примечание. ЗМ — закалка в масле; ОВ — охлаждение на воздухе; БВВЗ — быстрая воздушно-водяная закалка; БОВ — быстрое охлаждение на воздухе; ОП — медленное охлаждение; ХД — холодная деформация; Cat. — гаторизация; Dir. Age — прямое старение.

Таблица Б.7. Предел текучести и удлинение до разрушения при растяжении деформируемых никелевых, кобальтовых и железных суперсплавов

Деформируемый сплав	Вид	$\sigma_{0.2}$, МПа, при T , °C					Удлинение до разрушения, %, при T , °C				
		21	540	650	760	870	21	540	650	760	870
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Никелевые сплавы											
1 Astroloy	Пруток	1050	965	965	910	690	16	16	18	21	25
2 Cabot 214		560	510	505	495	310	38	19	14	9	11
3 D-979	Пруток	1005	925	890	655	305	15	15	21	17	18
4 Hastelloy C-22	Лист	405	275	250	240	—	57	61	65	63	—
5 Hastelloy G-30	Лист	315	170	—	—	—	64	75	—	—	—
6 Hastelloy S	Пруток	455	340	320	310	220	49	50	56	70	47
7 Hastelloy X	Лист	360	290	275	260	180	43	45	37	37	50
8 Haynes 230		385	280	265	265	270	48	56	55	48	64
9 IN-100 Gat.	Пруток	1125	1095	1110	1015	—	22	22	21	14	—
10 Inconel 600	Пруток	285	220	205	180	40	45	41	49	70	80
11 Inconel 601	Лист	455	350	310	220	55	40	34	33	78	128
12 Inconel 617	Пруток	295	200	170	180	195	70	68	75	84	118
13 Inconel 617	Лист	345	230	220	230	205	55	62	61	59	73
14 Inconel 625	Пруток	490	415	420	415	375	50	50	34	45	125
15 Inconel 706	Пруток	1005	910	860	660	—	20	19	24	32	—
16 Inconel 718	Пруток	1185	1065	1020	740	330	21	18	19	25	88
17 Inconel 718 Dir. Age	Пруток	1365	1180	1090	—	—	16	15	23	—	—
18 Inconel 718 Super	Пруток	1105	1020	960	—	—	16	18	14	—	—
19 Inconel MA 754	Пруток (прод.)	585	515	475	275	215	21	19	25	34	32
20 Inconel MA 6000	Пруток (прод.)	1285	1010	875	780	525	4	6	6	6	9
21 Inconel X750	Пруток	815	725	710	—	—	27	26	10	—	—
22 M-252	Пруток	840	765	745	720	485	16	15	11	10	18
23 Nimonic 75	Пруток	285	200	200	160	90	40	40	46	67	68
24 Nimonic 80A	Пруток	620	530	550	505	260	39	37	21	17	30
25 Nimonic 90	Пруток	810	725	685	540	260	33	28	14	12	23
26 Nimonic 105	Пруток	830	775	765	740	490	16	22	24	25	27
27 Nimonic 115	Пруток	865	795	815	800	550	27	18	23	24	16
28 Nimonic 263	Лист	580	485	485	460	180	39	42	27	21	25
29 Nimonic PE. 16	Пруток	530	485	485	370	140	37	26	30	42	80
30 Nimonic PK. 33	Лист	780	725	725	670	420	30	30	26	18	24
31 René 41	Пруток	1060	1020	1000	940	550	14	14	14	11	19
32 René 95	Пруток	1310	1255	1220	1100	—	15	12	14	15	—

Продолжение табл. Б.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Никелевые сплавы											
33 TD Nickel	Пруток	550	295	250	215	180	25	14	12	11	9
34 Undimet 500	Пруток	840	795	760	730	495	32	28	28	39	20
35 Undimet 520	Пруток	860	825	795	725	520	21	20	17	15	20
36 Undimet 700	Пруток	965	895	855	825	635	17	16	16	20	27
37 Undimet 710	Пруток	910	850	860	815	635	7	10	15	25	29
38 Undimet 720	Пруток	1195	—	1130	1050	—	13	—	17	9	—
39 Unitemp AF2-1DA6	Пруток	1015	1040	1020	995	—	20	19	18	16	—
40 Waspaloy	Пруток	795	725	690	675	520	25	23	34	28	35
Кобальтовые сплавы											
1 Haynes 188	Лист	485	305	305	290	260	56	70	61	43	73
2 L-605	Лист	460	250	240	260	240	64	59	35	12	35
3 MAR-M 918	Лист	895	—	—	—	—	48	—	—	—	—
4 MP35N	Пруток	1620	—	—	—	—	10	—	—	—	—
5 MP159	Пруток	1825	1495	1415	—	—	8	8	7	—	—
Железные сплавы											
1 A-286	Пруток	725	605	605	430	—	25	19	13	19	—
2 Alloy 901	Лист	895	780	760	635	—	14	14	13	19	—
3 Discaloy	Пруток	730	650	630	430	—	19	16	19	—	—
4 Haynes 556	Лист	410	240	225	220	195	48	54	52	49	53
5 Incoloy 903	Пруток	1105	—	895	—	—	14	—	18	—	—
6 Incoloy 909	Пруток	1020	945	870	540	—	16	14	24	34	—
7 Incoloy MA956	Лист (прод.)	555	285	170	140	115	10	20	20	14	9
8 N-155	Пруток	400	340	295	250	175	40	33	32	32	33
9 V-57	Пруток	830	760	745	485	—	26	19	22	34	—

Таблица Б.8. Длительная прочность на базе 1000 ч никелевых, кобальтовых и железных деформируемых суперсплавов

Деформируемый сплав	Вид	Длительная прочность на базе 1000 ч, МПа при T , °C			
		650	760	870	980
Никелевые сплавы					
Astroloy	Пруток	770	425	170	55
Cabot 214		—	—	30	15
D-979	Пруток	515	250	70	—
Hastelloy S	Пруток	—	90	25	—
Hastelloy X	Лист	215	105	40	15
Haynes 230		—	125	55	15
IN-100 Gat.	Пруток	825	195	—	—
Inconel 600	Пруток	—	—	30	15
Inconel 601	Лист	195	60	30	15

Никелевые сплавы

Inconel 617	Пруток	360	165	60	30
Inconel 617	Лист	—	160	60	30
Inconel 625	Пруток	370	160	50	20
Inconel 706	Пруток	580	—	—	—
Inconel 718	Пруток	595	195	—	—
Inconel 718	Пруток	405	—	—	—
Dir. Age	Пруток	405	—	—	—
Inconel 718	Пруток	600	—	—	—
Super	Пруток	255	200	160	130
Inconel MA 754	Пруток (прод.)	—	490	295	185
Inconel MA 6000	Пруток (прод.)	—	490	295	185
Inconel X750	Пруток	470	—	50	—
M-252	Пруток	565	270	95	—
Nimonic 75	Пруток	170	50	5	—
Nimonic 80A	Пруток	420	160	—	—
Nimonic 90	Пруток	455	205	60	—
Nimonic 105	Пруток	—	330	130	30
Nimonic 115	Пруток	—	420	185	70
Nimonic PE. 16	Пруток	345	150	—	—
Nimonic PK. 33	Лист	655	310	90	—
Rene 41	Пруток	705	345	115	—
Rene 95	Пруток	860	—	—	—
TD Nickel	Пруток	180	145	110	85
Udimet 500	Пруток	760	325	125	—
Udimet 520	Пруток	585	345	150	—
Udimet 700	Пруток	705	425	200	55
Udimet 710	Пруток	870	460	200	70
Udimet 720	Пруток	670	—	—	—
Unitemp	Пруток	885	360	—	—
AF2-1DA6	Пруток	615	290	110	—
Waspaloy	Пруток	615	290	110	—

Кобальтовые сплавы

Haynes 188	Лист	—	165	70	30
L-605	Лист	270	165	75	30
MAR-M 918	Лист	—	60	20	5

Железные сплавы

A-286	Пруток	315	105	—	—
Alloy 901	Лист	525	205	—	—
Discaloy	Пруток	275	60	—	—
Haynes 556	Лист	275	125	55	20
Incoloy 903	Пруток	510	—	—	—
Incoloy 909	Пруток	345	—	4	—
Incoloy MA956	Лист	—	—	—	—
	(прод.)	—	110	85	65
N-155	Пруток	295	140	70	20
V-57	Пруток	485	—	—	—

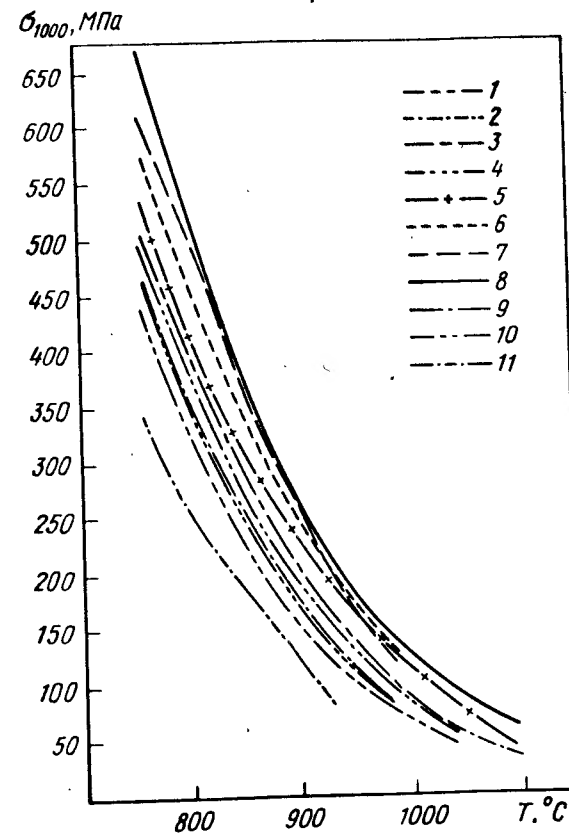


Рис.Б.1. Кривые 1000-ч длительной прочности σ_{1000} некоторых литейных суперсплавов на никелевой основе:
 1 — 713; 2 — В 1900; 3 — IN 100; 4 — IN 738LC; 5 — M 22; 6 — MM 006; 7 — MM 0011DS; 8 — PWA 1480; 9 — René 77; 10 — René 80; 11 — U-500